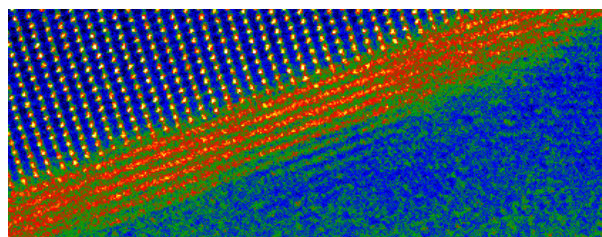


**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**GRUPO DE FÍSICA DE MATERIALES COMPLEJOS**



# **CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y DE TRANSPORTE DE PELÍCULAS ULTRADELGADAS DE CONDUCTORES IÓNICOS.**

**Structural and transport characterization of ultrathin  
films of ionic conductors**



Trabajo presentado como requisito para optar al grado de Máster en Física Aplicada.

**Autor: Mariona Cabero Piris**

e-mail: marionacabero@estumail.ucm.es

**Directores:**

**María Varela del Arco**

e-mail: mvarela@fis.ucm.es

**Jacobo Santamaría Sanchez Barriga**

e-mail: jacsan@fis.ucm.es

**Madrid Junio 2012**



## **Agradecimientos**

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores Jacobo Santamaría y María Varela por la oportunidad que me han dado y la confianza depositada en mí. Sin ellos hubiera sido imposible la realización de esta memoria.

En segundo lugar quiero dar gracias a todos mis compañeros de trabajo por su inestimable apoyo: Ana, David, Javi, Fabián, Mirko, Regina y Gabriel.

No puedo olvidar nombrar a Alberto Rivera. Gracias por tu ayuda e infinita paciencia.

También quiero agradecer a Jesús González Casablanca por sus clases maestras de preparación de muestras y al equipo del centro de microscopía Luis Bru por dejarme utilizar sus microscopios electrónicos y el AFM.

Y por último, gracias a los que están entre bastidores, familia y amigos. Todo es posible y fácil a vuestro lado.

*A mi familia.*

**Keywords:** *Thin films, Electron microscopy, X-ray diffraction, ionic conductors.*

**Palabras clave:** *películas delgadas, microscopía electrónica, difracción de rayos X, conductores iónicos.*

## **Summary**

Ionic conductor complex oxides poise a most interesting promise as electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC). In particular, high quality thin films, superlattices and interfaces may exhibit a dramatic enhancement of the ionic conductivity, since such heterostructures may accommodate large amounts of strain. Coherently strained interfaces provide a very interesting playground towards the search of enhanced diffusivities near room temperature, aimed at improving devices for energy generation and storage. In this work, thin films of  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) and  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{YAlO}_3$  (YSZ/YAP) superlattices have been grown on different YAP substrates in order to tune the degree of epitaxial strain in the system. Different characterization techniques, as X-ray diffraction or scanning transmission electron microscopy have been used to study the role of the growth orientation and the interface strain in transport properties.

## **Resumen**

Los óxidos de metales de transición son una amplia familia de materiales, entre los que destacan los sólidos iónicos por su aplicaciones como materiales para la generación y almacenamiento de energía. En concreto, en películas delgadas de alta calidad en su estructura aparecen nuevas propiedades como una gran mejora en la conductividad iónica, fundamental para su utilización en celdas de combustible de electrolito sólido (SOFC: solid oxide fuel cells). Se ha demostrado que estos materiales se pueden combinar en heteroestructuras soportando grandes tensiones sin romper en islas o dominios estructurales. En estos sistemas, las interfases coherentemente tensionadas presentan un campo de estudio muy prometedor en la búsqueda de conductores iónicos con difusividades mayores cerca de temperatura ambiente. En este trabajo se han crecido láminas delgadas de  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) y superredes de  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{YAlO}_3$  (YSZ/YAP) sobre distintos sustratos de  $\text{YAlO}_3$  (YAP) para su posterior caracterización mediante técnicas como difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión con barrido, con el objetivo principal de intentar dilucidar el rol de la orientación de crecimiento y las tensiones epitaxiales en las propiedades de transporte.

## Índice

Capítulo 1: Motivación y objetivos.....	2
Capítulo 2: Introducción teórica.....	3
2.1. Conductores iónicos.....	3
2.2. Estructura tensionadas de $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ sobre $\text{SrTiO}_3$ .....	4
Capítulo 3: Técnicas experimentales.....	9
3.1. Crecimiento: sistema de pulverización catódica (Sputtering).....	9
3.2. Calibrado de espesores por difracción de rayos X.....	12
3.2.1. Difracción de ángulo alto.....	13
3.2.2. Difracción de ángulo bajo.....	15
3.3. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	18
3.4. Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM).....	19
3.5. Preparación de muestras para STEM en sección transversal.....	20
3.6. Espectroscopía de impedancias (DS).....	22
Capítulo 4: Resultados experimentales.....	27
4.1. Calibrado de espesores por difracción de rayos X.....	27
4.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	29
4.3. Imágenes de contraste en Z de STEM.....	31
4.4. Medidas de transporte.....	34
Capítulo 5: Conclusión y futuras perspectivas.....	37
Referencias.....	38

## **Capítulo 1. Motivación y objetivos**

La búsqueda de nuevos materiales para la generación y almacenamiento de energía es uno de los grandes retos a los que se enfrenta la comunidad científica. En los últimos años viene creciendo el interés por la búsqueda de nuevas formas de generación de energía más sostenibles con el medio ambiente. Una de ellas es la celda de combustible, dispositivo capaz de convertir energía química en energía eléctrica. Entre ellas destacamos las celdas del combustible de electrolito sólido (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell). Además de ser respetuosas con el medio ambiente tienen el beneficio de poder ser empleadas con distintos combustibles. Por desgracia, las SOFCs presentan una limitación importante: su bajo rendimiento a temperatura ambiente. La nanotecnología está jugando un papel fundamental en la búsqueda de nuevas rutas para disminuir la temperatura de funcionamiento de este dispositivo, y la fabricación de nanoestructuras artificiales con propiedades mejoradas constituye un frente de investigación muy activo [1-4]. Entre ellas destaca el crecimiento coherente de interfases tensionadas en heteroestructuras como  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  (YSZ/STO), en las que se combinan materiales con distinto grado de desajuste en la red (fluorita vs. perovskita con un desajuste del 7%). El grado de orden o desorden interfacial puede promover la difusión de iones, por lo este parámetro puede jugar un importante papel en la optimización de materiales para electrolitos sólidos. La interferencia entre estructuras cristalinas tan distintas incrementa el número de vacantes en la interfase. Este factor combinado con el desorden introducido en la red de oxígeno en la interfase mejora y aumenta la difusión. En estas estructuras se ha demostrado una mejora de la conductividad iónica en varios órdenes de magnitud con respecto al YSZ *bulk* a temperatura ambiente [1-3].

En este contexto, el objetivo de este trabajo será crecer y caracterizar por primera vez películas de  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) y superredes de  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{YAlO}_3$  (YSZ/YAP) sobre sustratos de  $\text{YAlO}_3$  (YAP) con distintas orientaciones cristalinas del sustrato. En este caso el grado de desajuste es mucho menor que en el sistema STO/YSZ, y queremos estudiar el efecto de un desajuste moderado sobre las propiedades del sistema. Se analizará la cristalinidad de la estructura y se realizarán medidas de transporte para buscar posibles efectos de interfase. Con esto se intentará comprender y estudiar el rol de las interfases y la reconstrucción de éstas. Se buscará una posible explicación a los mecanismos de conducción iónica, como podrían ser la tensión epitaxial o el desorden en la multicapa.

## **Capítulo 2: Introducción teórica**

### *2.1. Conductores iónicos*

Los conductores iónicos son materiales en los cuales la conducción es debida a la difusión por saltos de iones portadores de carga. Estos portadores de carga son mucho más masivos que los electrones, por lo que tienen velocidades mucho menores. Sus conductividades características son, por tanto, mucho menores que aquellas típicas en los metales. Al ser los átomos elementos constitutivos de la estructura del material, para moverse necesitan la existencia de posiciones vacantes en la matriz fija. Para que se dé un proceso de conducción iónica tendrá que haber un número mínimo de posiciones accesibles para el movimiento de los átomos, en el que el portador irá pasando de vacante en vacante para desplazarse. Estos saltos estarán activados térmicamente con una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius [5].

Para estudiar la dinámica de iones móviles dentro del sólido, se mide la respuesta del material a una excitación externa como puede ser la respuesta a un campo eléctrico. De las medidas de conductividad eléctrica se puede obtener la función de relajación del campo en el dominio de la frecuencia. La dependencia en frecuencia de la conductividad eléctrica en los conductores iónicos se puede describir mediante la expresión [5]:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{dc} \left[ 1 + \left( \frac{j\omega}{\omega_p} \right)^n \right] + j\omega\epsilon_0\epsilon_\infty, 0 \leq n \leq 1 \quad (1)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica en el vacío y  $\epsilon_\infty$  es la permitividad a altas frecuencias. A baja frecuencia, su parte real es independiente de la frecuencia y su valor  $\sigma_{dc}$  se conoce como conductividad *dc* o de continua. El exponente *n* caracteriza la dependencia potencial observada a altas frecuencias, y  $\omega_p$  es una frecuencia característica para la que se observa el cambio de régimen *dc* al de dependencia potencial con la frecuencia, denominada frecuencia de cruce. Tanto la conductividad *dc* como la frecuencia característica  $\omega_p$  están activadas térmicamente con una energía de activación  $E_A$ :

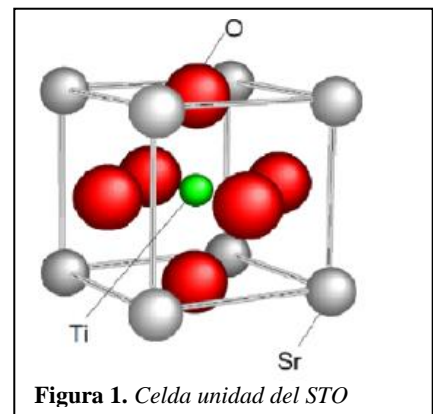
$$\sigma_{dc} \propto \sigma_\infty \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Podemos acceder experimentalmente a la dinámica de iones en el interior del material a través de  $\omega_p$  y *n*. El inverso de la frecuencia de cruce,  $\omega_p$ , es el tiempo característico de relajación del

campo eléctrico en el interior del material y está activado térmicamente con la misma energía de activación que la conductividad  $dc$ . Respecto a  $n$ , está generalmente aceptado [5] que el comportamiento dispersivo de la conductividad tiene su origen en la difusión por saltos de los iones móviles, siendo el exponente  $n$  una medida del grado de interacción o correlación entre los iones durante el proceso de difusión.

## 2.2. Estructuras tensionadas de $ZrO_2:Y_2O_3$ sobre $SrTiO_3$

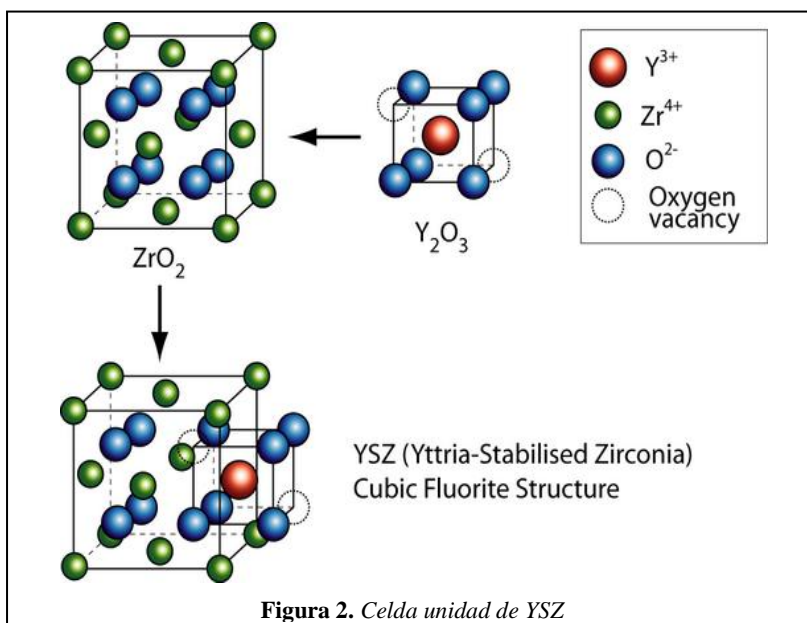
Muchos de los óxidos de metales de transición comparten estructura perovskita. El bloque básico de su estructura es el octaedro de oxígeno que rodea el metal de transición. Este es el caso de  $SrTiO_3$  (STO), cuya celda unidad se muestra en la Fig.1.



El YSZ es un conductor de iones oxígeno con estructura de fluorita, en el que las vacantes de oxígeno se introducen por sustitución aliovalente de Zr por Y. La sustitución de Zr con estado de oxidación  $4+$  por  $Y^{3+}$  produce una vacante de oxígeno por cada dos átomos de Y. El Y se estabiliza en una estructura cúbica fluorita como se muestra en la Fig.2., en la que el O ocupa las posiciones tetraédricas de la celda unidad cúbica. Este material es tecnológicamente muy relevante para su uso en SOFC como electrolito. Sin embargo, la temperatura de operación necesaria para minimizar las pérdidas óhmicas limita el rango de aplicaciones y ha estimulado la búsqueda

de alternativas para reducirla.

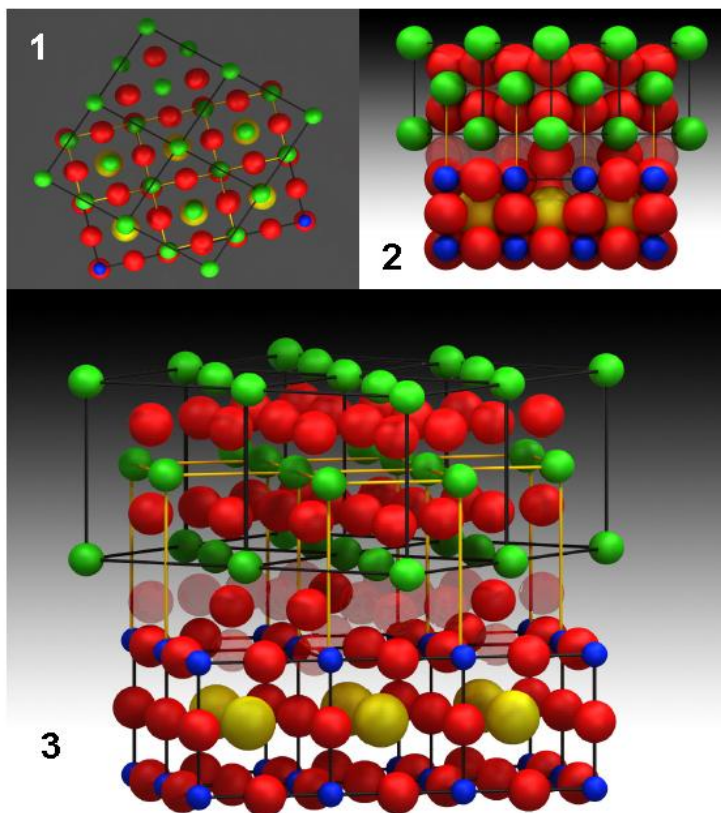
Una de estas alternativas consiste en aprovechar los efectos de confinamiento que se dan en nanoestructuras (nanoiónicos). Cuando se disminuyen las dimensiones de la muestra y se hacen comparables a la longitud de escala para inhomogeneidades de carga se dan efectos de





carga espacial. Es sabido que la energía necesaria para la generación de defectos es diferente en la superficie o en las fronteras. En ellas se pueden acumular grandes cantidades de vacantes que rompen la neutralidad de carga por debajo de la longitud de Debye. Esta acumulación provoca la creación de un campo eléctrico que limita su acumulación posterior o se apantalla por otras cargas móviles.

La existencia de estos efectos de carga en YSZ ha sido sujeto de debate reciente debido a los pequeños valores (0.1nm) esperados para la longitud de Debye, basados en grandes densidades de portadores. Varios resultados muestran que en muestras policristalinas crecidas sobre sustratos de zafiro por *spin coating* dan lugar a una mejora en la conductividad iónica cuando se reduce el espesor de la película [8]. Por el contrario, otros autores han mostrado un decrecimiento en la conductividad iónica en muestras depositadas por pulsación láser sobre sustratos de MgO [9]. La situación cuando las capas son epitaxiales cambia, mostrada en películas de espesores por debajo de 15 nm sobre sustratos de MgO. El comportamiento mejora cuando dicho espesor se reduce, lo que apunta a un mecanismo en la interfase que podría no darse en el caso de muestras policristalinas. Recientemente se ha intentado aislar



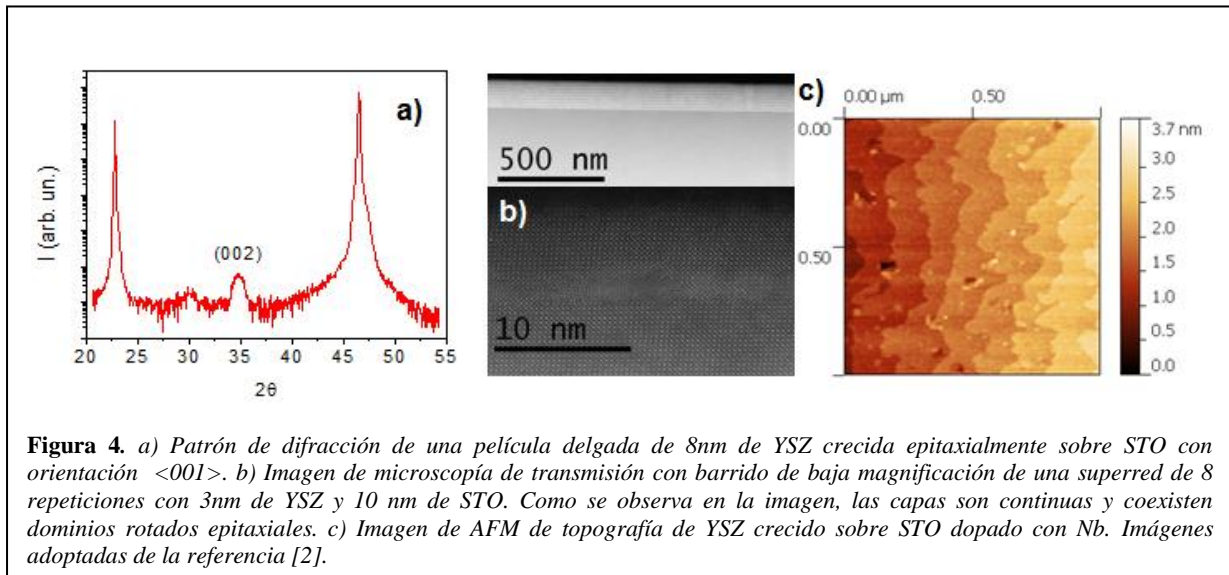
este comportamiento en la interfase creciendo heteroestructuras ultradelgadas tensionadas en sustratos de STO [1-4], que muestran grandes valores de conductividad iónica, lo que se atribuye a una mejor conducción de iones oxígeno. Experimentos recientes muestran cómo una tensión del 7% de capas delgadas de STO sobre YSZ puede llegar a producir un incremento de la conductividad como el

esperado para temperaturas mayores de 2000 K. la movilidad del

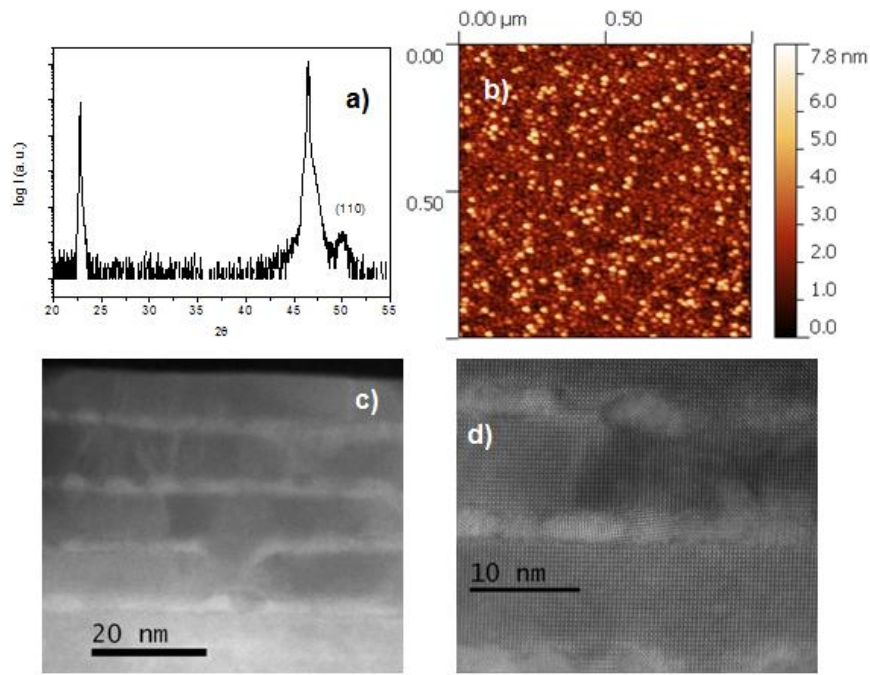
**Figura 3.** Imágenes del modelo de esferas duras propuesto para explicar el efecto de interfase en el sistema YSZ / STO. En la figura las posiciones vacantes de la interfase se han representado como esferas semitransparentes. Nótese que para aumentar la claridad de las imágenes no se han representado las posiciones vacantes del vértice superior del octaedro  $\text{TiO}_6$ . Imagen adoptada de la referencia [1]

oxígeno mejora en un factor  $10^6$  a temperatura ambiente. La incompatibilidad de las posiciones de oxígeno en los planos de la interfase juega un papel importante en la estabilización de la estructura. Como se muestra en la Fig.3, los átomos de oxígeno están cerca de las posiciones tetraédricas en el YSZ. Por otra parte, los átomos de oxígeno en el STO ocupan posiciones octaédricas. La estructura del STO es más estable que las capas ultradelgadas de YSZ y controlan la posición de los átomos de oxígeno en el plano de la intercara forzándolos a ocupar las posiciones octaédricas. Esta restricción desordena los átomos de O en las capas vecinas de YSZ sin átomos de Ti, causando un desorden extremo en la subred de oxígeno en la región cercana a la interfase.

Es interesante el hecho de que el YSZ pueda crecer en dos direcciones cristalinas distintas sobre STO según su método de crecimiento, como se puede observar en las Figs.4 y 5. Esto afecta enormemente a sus propiedades eléctricas.



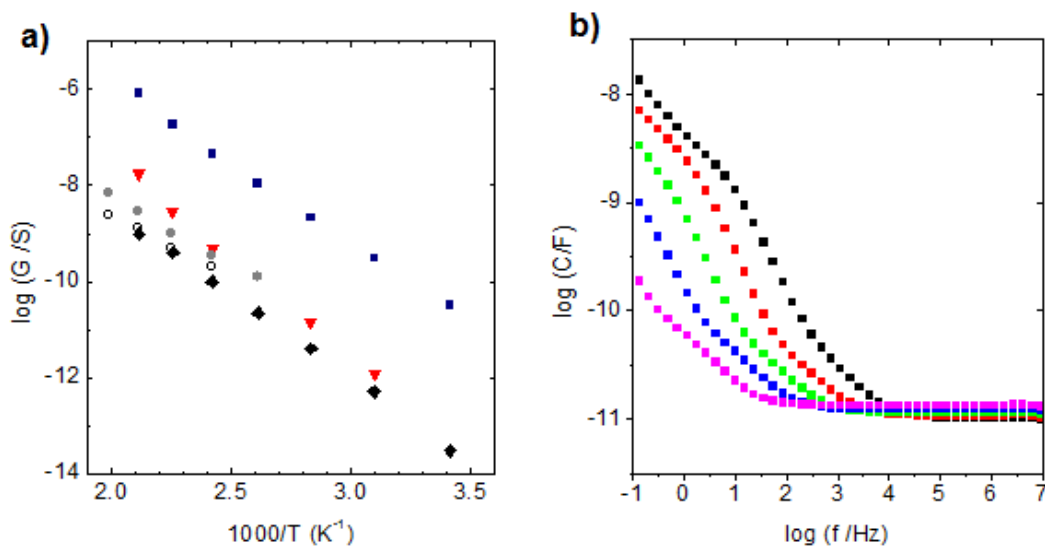
Muestras de YSZ orientadas en distintas direcciones cristalográficas sobre STO son muy diferentes. Mientras aquellas con dirección  $\langle 001 \rangle$  muestran grandes valores de la conductividad  $dc$  comparadas con las del sustrato de STO, las orientadas según el eje  $\langle 110 \rangle$ , tienen valores más cercanos a los de bicapas de STO. La movilidad iónica mejorada se ha discutido en términos del desorden introducido en la subred de oxígeno por tensión epitaxial en la interfase. Cálculos teóricos [10] confirman que la influencia de la orientación de la interfase en el plano (001) en el incremento de la conductividad para superredes YSZ/STO es debida a los dos efectos mencionados: la tensión epitaxial y la incompatibilidad entre las dos estructuras, clave en el rendimiento de una interfase conductora.



**Figura 5.** a) Patrón de difracción de rayos X de una película de YSZ de 8nm de espesor mostrando un crecimiento epitaxial en la dirección  $\langle 110 \rangle$ . b) Imagen de AFM donde se muestra la superficie granular de una capa de 17 nm de espesor de YSZ sobre STO. c) Imagen de STEM una superred de 4 repeticiones de YSZ/STO de los dominios estructurales mostrando las orientaciones cristalinas distintas, lo que refleja un crecimiento no epitaxial Imagen adoptada de la referencia [2].

Como se observa en la Fig.6, hay un incremento enorme de la conductividad observado para muestras epitaxiales, resultado del incremento del factor pre-exponencial y la disminución de la energía de activación desde 1eV a 0.6eV para las capas ultradelgadas.

Los modelos fenomenológicos que estiman que la conductividad aumenta solo en base de la



**Figura 6.** a) Dependencia con la temperatura para diferentes heteroestructuras de YSZ/STO (tricapas y superredes): los símbolos cuadrados corresponde con muestras totalmente epitaxiales. Los círculos vacíos y rellenos corresponden a muestras relajadas de YSZ con orientación  $\langle 110 \rangle$ , los rombos son sustratos de STO y los triángulos corresponde a bicapas de STO sobre STO. b) Dependencia con la frecuencia de la capacitancia para superred totalmente tensionada a temperaturas de 200, 170, 140, 110 y 80C de derecha a izquierda. Imagen adoptada de la referencia [2]

tensión elástica fallan en el desajuste de la red a la hora de reproducir las grandes mejoras observadas experimentalmente en la conductividad, lo que sugiere que la relajación en la fase desordenada del oxígeno es la clave para entender el aumento de la conductividad.

Korte y colaboradores [10] partieron de un modelo cualitativo de difusión iónica a lo largo de heterointerfaces basado en la densidad de dislocaciones de desajuste y la tensión interfacial, en el que sugieren que la tensión por sí misma puede solo aumentar 2 ó 3 órdenes de magnitud la conductividad. Este modelo predice para un conductor de iones de vacantes de oxígeno un aumento lineal de la conductividad con el desajuste de la red para interfaces tensionadas y una disminución para tensiones compresivas. Sin embargo este modelo no considera la relajación de la red y la anisotropía y tampoco tiene en cuenta una hoja interfacial con conductividad mejorada.

El mayor factor pre-exponencial de conductividad de tricapas YSZ/STO es de  $10^7 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , que es 2 órdenes de magnitud mayor que en muestras monocristalinas ( $>10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Esto puede dar la clave de la importancia del desorden para entender el aumento de la conductividad.

El factor pre-exponencial de la conductividad viene descrito en términos de

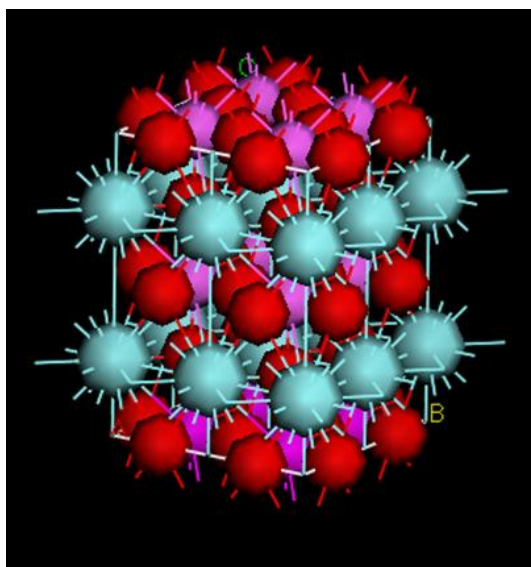
$$\sigma_{\infty} = \frac{4\alpha e^2 a^2 v_0 N \exp\left(\frac{S}{k_B}\right)}{k_B} \quad (3)$$

Donde  $\alpha$  es un factor geométrico,  $a$  es la distancia de salto,  $v_0$  es la frecuencia de salto,  $N$  es la concentración de vacantes de oxígeno,  $S$  es un factor de entropía configuracional,  $e$  es la carga del electrón y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Ni un aumento en la concentración de vacantes de oxígeno ( $N$ ) ni del término de entropía ( $\exp(S/k_B)$ ) podrían, en principio, explicar esta diferencia. Lo más probable es que la combinación de los dos factores es lo que esté ocurriendo. Sin embargo, debido al alto nivel de dopado del YSZ masivo es difícil de creer que la concentración de cargas pueda todavía incrementarse en dos órdenes de magnitud. Además de los altos valores del factor pre-exponencial, se encuentra en los datos experimentales una disminución de la energía de activación ( $E_A$ ) desde valores de 1eV en muestras masivas hasta 0.6 eV para tricapas ultradelgadas (Fig. 5). Es importante remarcar un reciente trabajo donde una reducción de la energía de activación para la difusión de iones de oxígeno ha sido obtenida en un modelo de Monte Carlo de conductividad iónica en YSZ [3]. De acuerdo a este modelo, interacciones iónicas parecen ser esenciales en reproducir la

energía de activación efectiva y la mejora de la movilidad de los iones de oxígeno puede resultar de una distribución no al azar de los iones dopantes de Y en las interfaces planas.

### Capítulo 3: Técnicas experimentales

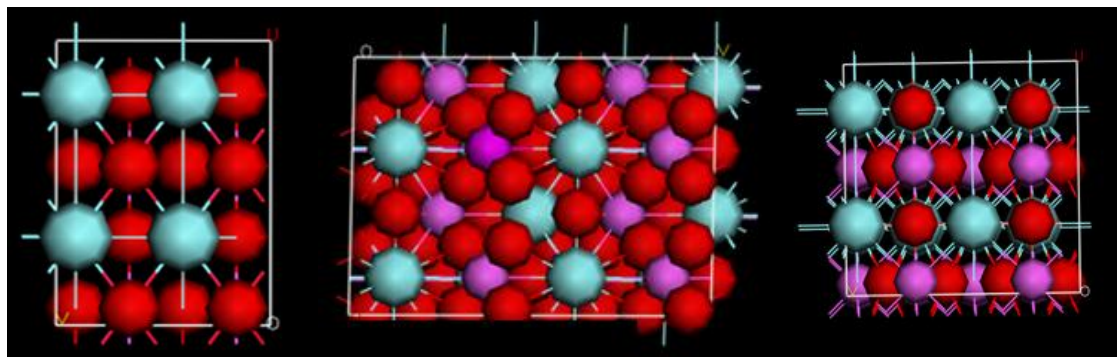
En este trabajo se han crecido películas delgadas de YSZ y superredes sobre  $\text{YAlO}_3$ . El



**Figura 7.** Celda unidad del  $\text{YAlO}_3$ . Las esferas rojas representan el O, las fucsia el Al y las grises el Y.

$\text{YAlO}_3$  (YAP), es un óxido iónico con estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a=5.179\text{\AA}$ ,  $b=5.326\text{\AA}$ ,  $c=7.369\text{\AA}$ , como se muestra en la Fig. 7, cuya subred de oxígeno es igual que aquella del YSZ. El YSZ tiene un parámetro de red de  $3.63\text{\AA}$  y en el sistema pseudocúbico el YAP tiene parámetros muy cercanos:  $a'=3.66\text{\AA}$ ,  $b'=3.76\text{\AA}$  y  $c'=3.68\text{\AA}$ . Es por ello, por lo que es un buen sustrato para el crecimiento epitaxial de películas poco tensionadas de YSZ

y superredes de YSZ/YAP. El objetivo es un estudio de cómo el crecimiento y las propiedades de esta heteroestructura pueden cambiar al variar la orientación cristalográfica del sustrato. Esto puede provocar el crecimiento en distintas direcciones cristalográficas. Se va a estudiar la calidad de las películas y se harán medidas de conductividad en el dominio de frecuencias para buscar una correlación entre la tensión epitaxial y calidad cristalina con la



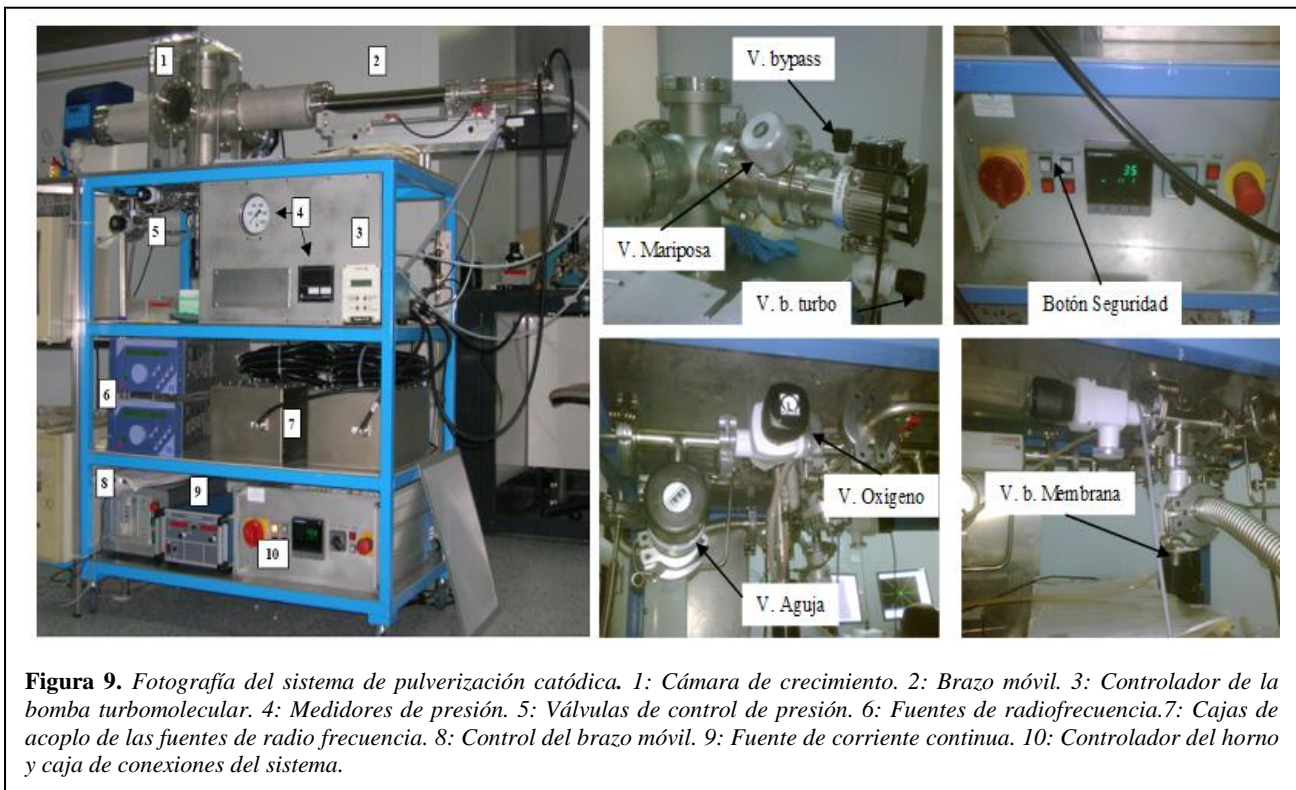
**Figura 8.** Proyección de los planos (020), (112) y (110) del YAP, sobre los que se han crecido películas de YSZ. Las esferas rojas representan el O, las fucsia el Al y las grises el Y.



conductividad iónica. En la Fig. 8 vienen dadas las proyecciones de los planos sobre los que crece el YSZ.

Las muestras se han caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía de fuerzas atómicas y microscopía electrónica de transmisión con barrido y se han medido sus propiedades de transporte iónico. Las muestras se han caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía de fuerzas atómicas y microscopía electrónica de transmisión con barrido y se han medido sus propiedades de transporte iónico. A continuación se describen estas técnicas.

### 3.1. Sistema de pulverización catódica (Sputtering)



La pulverización catódica tiene lugar en una cámara en la que se introduce una atmósfera de gas oxígeno de alta pureza a alta presión (2.9 mbar). Previamente, en la cámara se realiza una etapa de limpieza mediante su evacuación. A continuación se introduce el oxígeno y se mantiene un flujo constante de éste en la etapa de crecimiento en la que se encienden los blancos. Para ello se utilizan dos cajas de acoplo de fuentes de radiofrecuencia y los procesos

de crecimiento se controlan mediante un brazo móvil y la temperatura con un controlador para el horno.

Para la etapa de evacuación y el mantenimiento del flujo de oxígeno durante el proceso de crecimiento es necesario un sistema de vacío con dos tipos de bombas:

1. Bomba turbomolecular. Esta tiene dos modos de operación:

- Normal (75krpm): funciona con el máximo número de revoluciones y nos permite alcanzar un vacío en la cámara del orden de  $10^{-6}$  mbar.
- Low speed (40-50 krpm): se emplea para que la bomba haga circular el oxígeno en la cámara a través de una reducción de la sección de entrada de la bomba (bypass abierto y mariposa cerrada).

2. Bomba de membrana, que cumple dos funciones distintas.

- Evacuación previa de la cámara: realiza un vacío previo alcanzando un vacío de  $10^{-1}$  mbar
- Apoyo a la bomba turbomolecular: durante el resto de operaciones sirve de apoyo.

La introducción de oxígeno en la cámara se realiza a través de una válvula de agujas cuando se pretende controlar el flujo de gas o a través de una válvula de venteo cuando se requiere alcanzar una elevada presión en un corto plazo de tiempo (5 en la Fig.9). La presión se controla mediante dos medidores distintos para alta y baja presión (4 en la Fig.9). Dentro de la cámara se encuentran los blancos de los materiales que vamos a crecer, así como los sustratos sobre los que se van a depositar los diferentes materiales. Los blancos se montan en línea en un brazo móvil (2 en la Fig.9) que queda automatizado mediante la conexión del control (8 en la Fig.9) a un PC a través de su puerto serie. Para iniciar la ionización del gas es necesario aplicar una tensión de polarización negativa al blanco, procedente de una fuente de radiofrecuencia (sputtering RF) (6 y 7 en la Fig.9) en el caso de materiales aislantes como el YAP y el YSZ, para evitar que se acumule carga eléctrica en la superficie del blanco. Los iones de oxígeno se ven atraídos por el campo eléctrico a la superficie del blanco, bombardeándolo y produciendo la disgregación atómica del mismo. Los átomos extraídos se transportan a través de la fase gaseosa y se depositan en el sustrato dando lugar a la película delgada. Blanco y sustratos se encuentran enfrentados durante el crecimiento, de modo que para crecer la superred se van alternando los blancos de YSZ y YAP mediante el controlador del brazo. La alta presión de oxígeno previene de posibles efectos de re-sputtering,

bombardamiento del sustrato, y además favorece una completa termalización mediante los choques múltiples de los iones con la atmósfera, consiguiendo ritmos de crecimiento muy lentos (0.5-1nm / min). Por otra parte, la alta temperatura a la que se encuentra el sustrato asegura la difusión superficial de los iones sobre la película favoreciendo un crecimiento ordenado de las películas, con una buena calidad estructural. El sistema calefactor consiste en un horno Inconel refrigerado y apantallado que permite alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C en atmósfera de oxígeno puro a alta presión. El controlador del horno (10 en la Fig.9) nos permite programar la historia térmica de la muestra antes, durante y después del crecimiento.

Tanto el YSZ como el YAP tienden a crecer con deficiencia de oxígeno en la estructura de modo que para optimizar sus propiedades es necesario realizar un recocido in situ u oxigenar a alta temperatura mientras baja el horno. Todas las muestras crecidas se oxigenaron a 700 °C a una presión de 800 mbar.

### *3.2. Calibrado de espesores por difracción de rayos X*

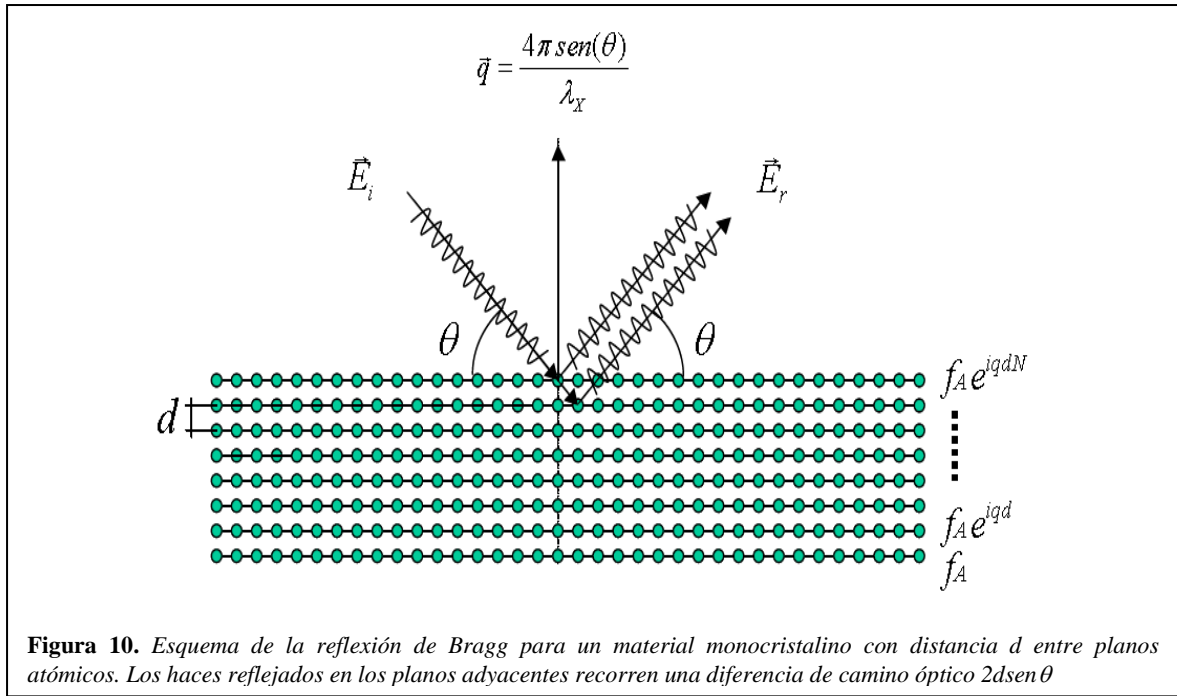
La difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

Es un método no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales. Esta técnica tiene múltiples utilidades, ya que permite determinar con precisión la composición, espesor de capas individuales y totales, defectos, etc.

Para este trabajo se ha utilizado este método para hacer un calibrado del ritmo de crecimiento de las superredes crecidas mediante la técnica de sputtering, así como el estudio previo de la calidad cristalinidad que presentan.



### 3.2.1. Difracción de rayos X de ángulo alto



La red de un sólido, formada por planos paralelos separados una distancia  $d$ , refleja las ondas incidentes de forma especular. Cuando un frente de ondas incide sobre el cristal, cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación, por lo que los haces difractados aparecen cuando las reflexiones de los planos atómicos paralelos interfieran constructivamente como en el esquema de la Fig. 10. La diferencia de camino recorrido por los rayos reflejados en dos planos adyacentes es  $2d \sin \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo que forman el haz incidente y la familia de planos considerada. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de camino de la radiación reflejada por los planos sucesivos es un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ . Por tanto, la condición para que haya interferencia constructiva de la radiación incidente, conocida como ley de Bragg [11, 12] es:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda_x \quad (4)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos con índices  $\{hkl\}$ ,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $n$  es un número entero que representa el orden de la reflexión. Si crecemos muestras monocristalinas orientadas en la dirección de crecimiento, teniendo en cuenta la geometría especular, en un difractograma de ángulo alto sólo están en posición de Bragg las familias de planos paralelos a la superficie del sustrato. Se obtienen así, picos correspondientes a la reflexión (001), y por tanto a familias de planos  $\{hkl\}$  perpendiculares al eje  $c$ .

Mediante la difracción de rayos X obtenemos información de la estructura de los materiales en escala atómica, pero promediada sobre extensiones grandes, que serán del orden de la longitud de coherencia estructural, que podemos evaluar a partir de la anchura de los picos según la fórmula de Scherrer [12]:

$$\xi = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta} \quad (5)$$

donde  $b$  es la anchura a mitad de altura del pico correspondiente y  $\theta$  es el ángulo del mismo.

Utilizando la geometría de Bragg, mediante barridos  $\theta - 2\theta$  cambiamos el ángulo de incidencia,  $\theta$ , de los rayos X sobre la muestra que gira a una velocidad angular constante, y sincronizadamente el detector gira al doble de velocidad,  $2\theta$ , de manera que la radiación detectada corresponde a la dirección de reflexión.

#### Difracción de rayos X de ángulo alto de una superred

Cuando la heteroestructura que consideramos consiste en una repetición periódica de dos materiales apilados de forma coherente, en el diagrama de difracción aparecerán unos máximos de intensidad relacionados con la periodicidad artificial de dicha superred denominada modulación, definida como [13]:

$$\Lambda = N_A c_A + N_B c_B \quad (6)$$

donde  $c_A$  y  $c_B$  son los parámetros de red en la dirección de crecimiento y  $N_A$  y  $N_B$  el número de celdas unidad de los materiales A y B respectivamente. Obtendremos un máximo de difracción de superred siempre y cuando la longitud de coherencia estructural en la dirección perpendicular de las capas sea mayor que la longitud de modulación ( $\xi > \Lambda$ ). Las posiciones de los máximos de superred se indexan, por conveniencia, alrededor de la constante de red promedio de la superred:

$$2 \frac{\sin \theta}{\lambda_x} = \frac{1}{d} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (7)$$

donde  $n$  es un número entero que indexa el orden del pico satélite alrededor del pico de Bragg y el parámetro de red promedio vale:

$$\bar{d} = \frac{\Lambda}{(N_A + N_B)} \quad (8)$$

Las únicas cantidades que se pueden determinar directamente de la posición de los picos son  $\bar{d}$ ,  $\Lambda$  y  $\xi$ . Esta última se obtiene a partir de la anchura a mitad de altura de los picos. Para una superred ideal el factor de estructura se puede describir como:

$$F_{SL} = F_A + F_B e^{iq t_a} \quad (9)$$

donde  $F_A$  y  $F_B$  son los factores de estructura de cada constituyente y  $t_a$  es el grosor de la capa A, que introduce el término de fase necesario para incluir el desplazamiento relativo de ambas capas. De esta forma aparecen máximos principales de difracción asociados al parámetro de red promedio de  $c_A$  y  $c_B$ , y máximos secundarios o satélites correspondientes a una distancia interplanar igual a  $\Lambda$ , la longitud de modulación de la superred.

### 3.2.2. Difracción de ángulo bajo. (SAXD: Small angle X-ray diffraction)

Los difractogramas de rayos X de ángulo bajo se obtienen bajo incidencia rasante, con ángulos  $2\theta > 10^\circ$ . En la geometría de Bragg, la longitud del vector de dispersión corresponde a distancias mayores que el espaciado entre las familias de planos cristalográficos del material estudiado:

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (10)$$

donde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , por tanto las distancias  $d$  que dan lugar a los fenómenos de difracción serán  $d < 10 \text{ \AA}$ , por tanto el contraste es independiente de la estructura cristalina. En este tipo de medidas, los rayos X son sensibles a la composición química del material a través del índice de refracción, que es proporcional a la densidad electrónica promedio [14].

El índice de refracción es un número complejo que suele escribirse como  $n = 1 - \delta - i\beta$ , siendo:

$$\delta = \frac{\rho_N r_e \lambda^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f') \quad (11)$$

$$\beta = \frac{\rho_N r_e \lambda^2}{2\pi} \Delta f'' \quad (12)$$

Donde  $\rho_N$  es la densidad atómica,  $r_e$  el radio clásico del electrón ( $r_e=2.818 \cdot 10^{-5}$  Å),  $\lambda$  la longitud de onda de los Rayos X,  $f_0$  el factor de dispersión atómico y  $\Delta f'$  y  $\Delta f''$  las correcciones que tienen en cuenta la dispersión anómala.

La parte real del índice de refracción se escribe como  $1-\delta$ , cuyo valor en el caso de óxidos complejos es  $2\delta=3 \cdot 10^{-5}$ .

Si consideramos la película irradiada por un haz de rayos X, tenemos una parte de la radiación incidente que se refleja en la superficie y otra parte que penetra en ésta. La radiación que penetra en el material, se refleja en la interfase película-sustrato y vuelve a atravesar la superficie.

Cuando ambos haces interfieren, dan lugar a un diagrama de máximos y mínimos que se denominan como oscilaciones de espesor finito. Al emplear incidencia rasante, el haz de Rayos X recorre distancias mayores en la película que en los experimentos de ángulo alto, por lo que es sensible al índice de refracción del medio que atraviesa, sufriendo una desviación de su trayectoria que viene determinada por la ley de Snell:

$$n_1 \sin(\alpha_1) = n_2 \sin(\alpha_2) \quad (13)$$

Donde  $n_1$  es el índice de refracción del primer medio,  $n_2$  es el del segundo medio y los ángulos  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son los que forma el haz con el vector normal a las superficies. Tendremos máximos o mínimos de difracción cuando la diferencia de camino óptico de los rayos reflejados en las interfases película-aire y película-sustrato sea un número entero de veces su longitud de onda,

$$\Gamma = 2n_1 d \cos(\beta) = m\lambda \quad (14)$$

Donde  $\Gamma$  es la diferencia de camino óptico,  $n_1$  el índice de refracción del material,  $d$  el espesor total de la película y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente. El valor de  $m$  dependerá de los índices de refracción de la película y del material sobre el que está depositada. La conservación de la componente tangencial de una onda electromagnética impone que, cuando ésta se refleja en un medio con mayor índice de refracción, sufre un cambio de fase  $\pi$ , mientras que si el medio es de menor índice no lo sufre, por tanto, en nuestro caso tendremos que:

$n_{\text{sustrato}} > n_{\text{película}} \Rightarrow m=n-1/2$  la interferencia es constructiva (máximos)

$n_{\text{película}} > n_{\text{sustrato}} \Rightarrow m=n-1/2$  si la interferencia es destructiva (mínimos)

Se obtiene la ley de Bragg para posiciones angulares de los máximos y mínimos en incidencia rasante:

$$\sin^2 \theta = \left[ \frac{(n-k)\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad (16)$$

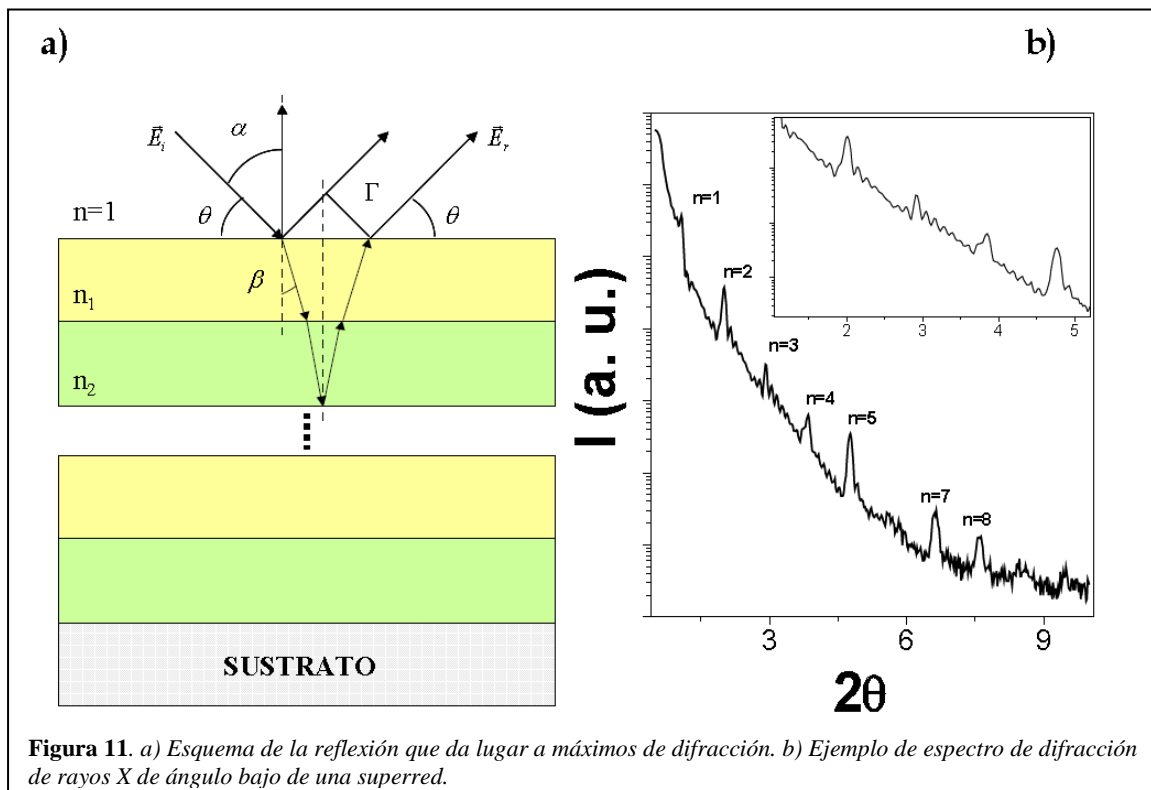
Donde  $d$  es el espesor de la película,  $1-d$  es la parte real del índice de refracción y  $k=0$  se corresponderá a un mínimo de intensidad, mientras que  $k=1/2$  será un máximo si el sustrato tiene una densidad electrónica más baja que la película.

### Difracción de ángulo bajo de una superred

En los diagramas de reflectividad de rayos X de superredes obtenemos dos patrones de interferencia diferentes. El primero de ellos, es debido al espesor total de la muestra y es sensible al índice de refracción promedio de la superred. Además, debido a la modulación artificial de la superred aparecen nuevos máximos en las posiciones angulares dadas por la ley de Bragg para incidencia rasante de superredes:

$$\sin^2 \theta = \left[ \frac{n\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad (17)$$

Esta es una ecuación prácticamente igual a la ecuación (16). La diferencia es que en este caso



el orden de difracción siempre es un número entero, puesto que el patrón de interferencia que da lugar a los máximos de superred surge de la interferencia de ondas reflejadas en interfases idénticas y por lo tanto la onda no sufre un cambio de fase neto.

Las fluctuaciones de espesor de la película o de la superred, disminuyen la intensidad de los picos aumentando la anchura de las líneas, siendo los órdenes altos los más afectados.

### *3.3. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM: Atomic Force Microscopy)*

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se ha utilizado para realizar un estudio de la superficie de las superredes crecidas. Ésta técnica se ha llevado a cabo en el Centro de Microscopía Electrónica “Luis Bru” de la Universidad Complutense de Madrid.

Se basa en las interacciones que aparecen entre una punta y la superficie de una muestra cuando éstas se encuentran separadas entre sí a una distancia de unos pocos Å. En el AFM se controla la fuerza que experimenta la punta al aproximarse a muy corta distancia de los átomos superficiales de la muestra. La dependencia con la distancia de estas fuerzas se explica mediante el potencial de Lennard-Jones. Este potencial describe la energía de interacción, en función de la distancia, de dos átomos o moléculas aisladas cuando se encuentran separados unos pocos Å. Para distancias muy cortas, la fuerza que produce este potencial es repulsiva, debido a la contribución de las fuerzas iónicas que impiden el contacto entre las dos partículas. Para distancias mayores (10-200 Å), la fuerza cambia de signo debido a predominio de las fuerzas atractivas de Van der Waals, que surgen como consecuencia de la polarización de las nubes de electrones que rodean los núcleos de los átomos. Cuando predominan las fuerzas repulsivas se dice que estamos en modo de contacto. Si se trabaja en éste modo, la resolución vertical será considerablemente mayor que en el régimen de fuerzas atractivas, llegando incluso a alcanzarse resolución atómica en determinados sistemas.

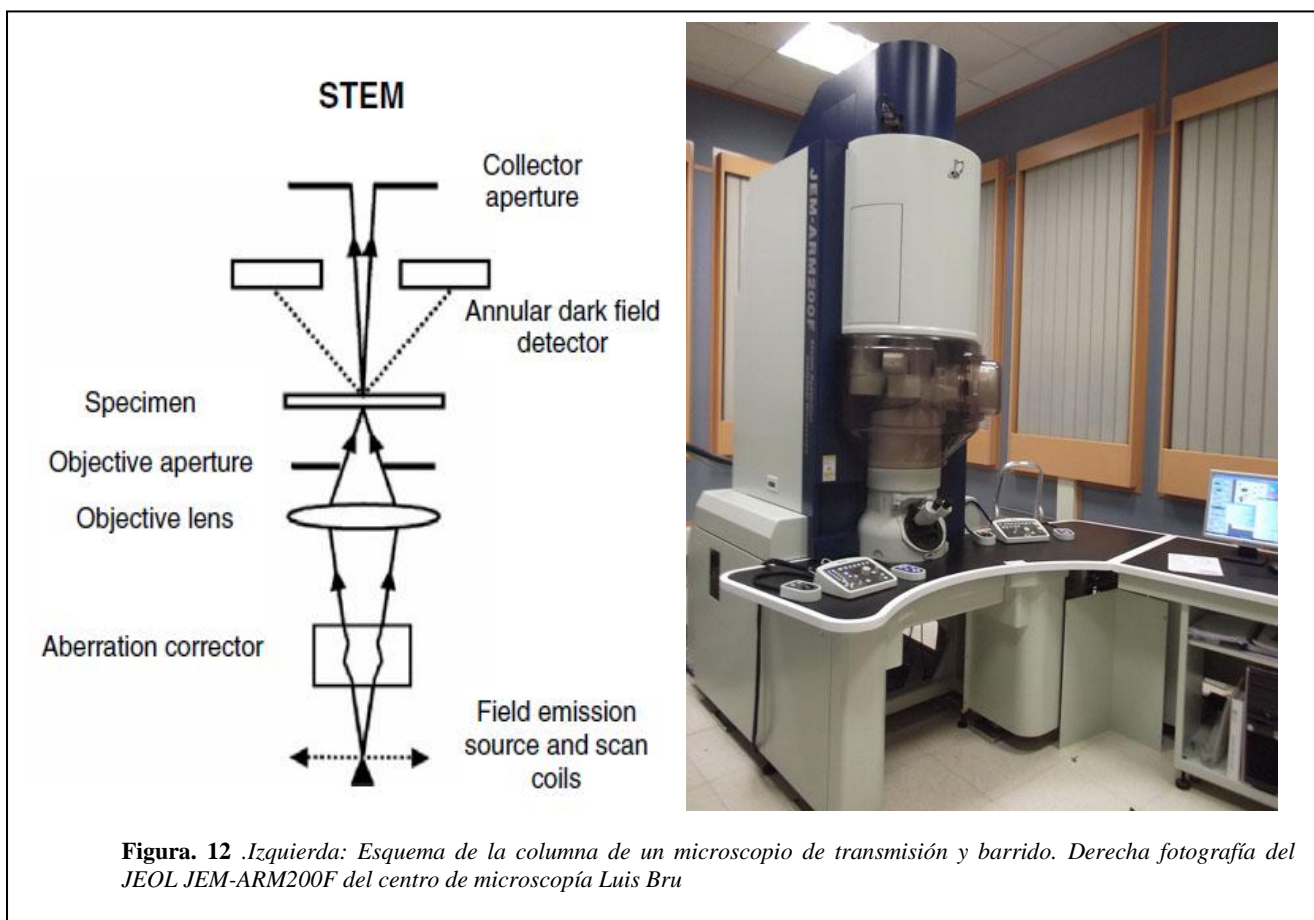
En el AFM, la detección de la interacción entre punta y muestra se consigue colocando la punta en el extremo de un cantilever. De esta manera, la fuerza que actúa sobre la punta produce una deflexión en el cantilever que se puede cuantificar mediante un detector basado en un diodo láser, que produce una señal eléctrica variable según aumente o disminuye la fuerza de interacción. Manteniendo esta deflexión constante a través del control de realimentación se logra registrar la información correspondiente a la superficie de la muestra. Además del modo contacto, un AFM puede trabajar en modo dinámico. Este modo consiste en hacer oscilar la punta a una frecuencia cercana a la de resonancia del cantilever. La

amplitud de esta vibración se ve reducida al acercar la punta a la muestra hasta entrar en contacto. Así, la amplitud de la vibración se utiliza para registrar la superficie.

### 3.4. Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM: scanning transmission electron microscopy).

Un STEM se construye partiendo de un microscopio de transmisión al que se acopla un sistema de bobinas deflectoras que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra. Así se obtiene una sonda de electrones muy focalizada que atraviesa la muestra, generando distintas señales que se pueden detectar y monitorizar en función de la posición del haz. El STEM es, por tanto, un aparato muy versátil que combina la alta resolución de un microscopio convencional con las posibilidades, tanto de formación de imagen como de análisis (microanálisis, espectroscopía, etc.) de un microscopio de barrido. Además, gracias al éxito de la corrección de aberración esférica ( $C_s$ ) en la última década, se ha batido la barrera del Angstrom en resolución espacial [15,16].

Un STEM difiere de un TEM convencional, en que la mayor parte de la óptica actúa sobre el haz antes de que éste atraviese la muestra. El diagrama de un STEM se muestra en la Fig. 12.



La trayectoria de los electrones se invierte, y el orden de las lentes también. De esta manera, se consigue focalizar mucho mejor el haz de electrones, hasta diámetros por debajo del Å. Es imprescindible que la fuente de electrones sea capaz de dar una intensidad de corriente elevada en un haz tan fino, ya que para producir un nivel de señal razonable es necesario que el número de electrones dispersados por cada punto de la muestra sea grande, lo que se traduce en la necesidad de emplear filamentos de emisión de campo.

La configuración que posee el STEM le da una versatilidad enorme, dados los diferentes tipos de señales que se pueden generar cuando el haz incidente atraviesa la muestra, detectables bajo geometrías convenientes. Un claro ejemplo de ellos es la técnica de contraste-Z [17]: mediante un detector anular de campo oscuro se detecta la señal de los electrones dispersados a ángulos altos (mayores de 50-75 mrad). Estos electrones, en su mayoría, han sido dispersados elásticamente por los núcleos atómicos (scattering Rutherford), por lo que llevan información sobre el número atómico  $Z$  del átomo que los dispersó. Con esta señal en un STEM se puede formar una imagen incoherente directa de la distribución atómica, en la que los átomos pesados aparecerán brillantes, mientras que los ligeros aparecerán más oscuros, siendo el contraste aproximadamente proporcional a  $Z^2$ . Este tipo de imágenes proporcionan un contraste directo de la distribución atómica en la red cristalina, con una resolución del tamaño del haz, esto es, por debajo del Å.

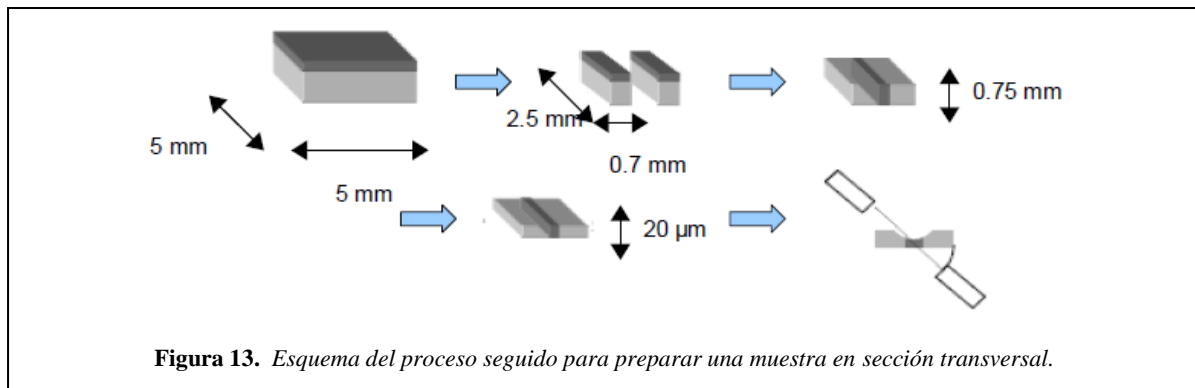
Las observaciones llevadas a cabo para este trabajo se han realizado en el microscopio electrónico de transmisión con barrido JEOL JEM- ARM200F del centro de microscopía Luis Bru, operado a 200KV. Este microscopio está equipado con un cañón de electrones de emisión de campo fría ('cold FEG') y un espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS), con una resolución en energías cercana a los 0,35 eV.

### *3.5. Preparación de muestras en sección transversal para microscopía electrónica de transmisión:*

La preparación de muestras para TEM es un proceso fundamental para su observación en el microscopio. La muestra debe tener un espesor del orden del recorrido libre medio para la dispersión elástica de los electrones para que sea relativamente transparente a éstos. Por tanto se necesitan técnicas específicas y especial cuidado durante el proceso para conseguir una muestra de menos de 300 Å de espesor y una buena observación posterior.



Existen dos formas de preparar una muestra cristalina según su geometría. Una de ellas consiste en prepararla de modo que el haz atravesase el sustrato perpendicularmente. Éste método se denomina preparación en sección plana. El otro, más complejo y tedioso, consiste en preparar la muestra de modo que el haz atravesase el sustrato paralelamente y se denomina preparación en sección transversal. En este trabajo se ha utilizado este último para observar la superred crecida sobre el sustrato.



En la Fig. 13 se detallan los pasos a seguir para este tipo de preparación:

1. En primer lugar se corta el sustrato en láminas de entre 0.7-1 mm de anchura y 2.5 mm de longitud, ya que los portamuestras de cobre miden 3 mm de diámetro.
2. Estas láminas se pegan dos a dos con una resina epoxy, de modo que las superficies sobre las que se han crecido las superredes queden enfrentadas una a otra con la pegadura en el centro. Durante este proceso es importante que la pegadura sea lo más delgada posible, por lo que se utiliza una presa mecánica para presionar ambas caras durante el proceso de secado de la resina.
3. Adelgazamiento mecánico. Se realiza en dos etapas:
  - a. En la primera, se adelgaza la muestra con una pulidora con lijas de grano de diamante progresivamente menor hasta que se consigue un espesor máximo de 100 micras. Una vez hecho esto, se pega la muestra con una resina epoxi sobre una arandela de cobre de 3 mm de diámetro para realizar otro proceso de pulido mecánico más fino.
  - b. En esta segunda etapa se realiza el adelgazamiento por ambas caras para eliminar restos de resina, con la ayuda de una pulidora cóncava o 'dimple'. Esta pulidora

adelgaza formando una concavidad. Con la ayuda de un micrómetro se controla el espesor que deseamos eliminar. Durante este proceso es fundamental que el centro de la concavidad que se forma esté centrado en la pegadura y que se utilicen pastas de diamantes de grano pequeño. Inicialmente se utilizan pastas de diamante de unas 7  $\mu\text{m}$  y una vez reducido el espesor hasta 20  $\mu\text{m}$  en la zona central se utiliza una pasta de 1  $\mu\text{m}$  para que el tamaño de grano sea lo menor posible.

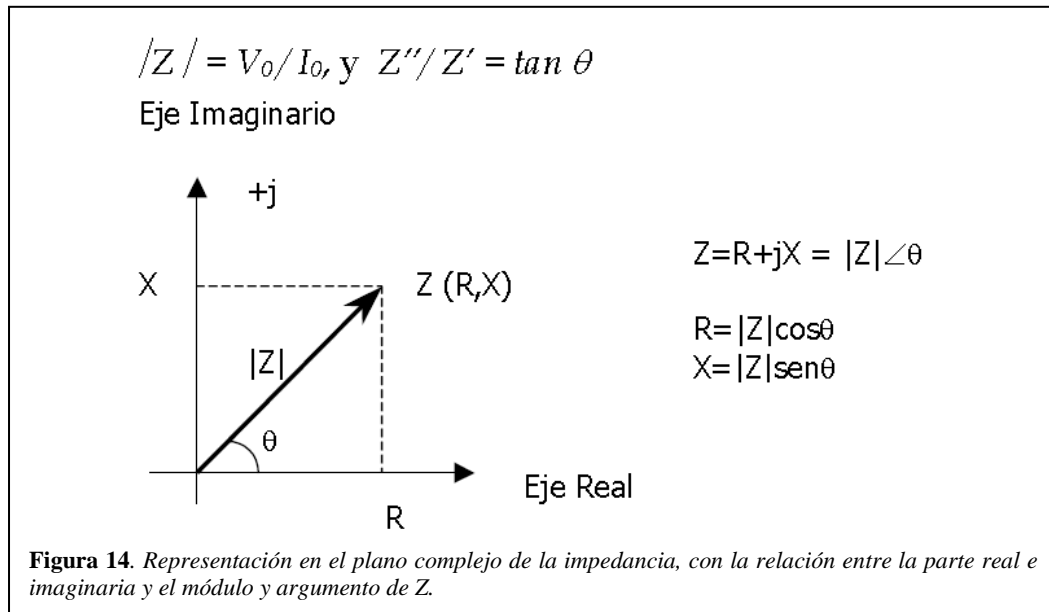
4. Adelgazamiento por bombardeo iónico: En éste último paso se introduce la muestra en un adelgazador iónico, en el que dos haces de iones Ar de baja energía inciden con cierta inclinación por la parte superior e inferior de la muestra, arrancando el material de la zona central hasta que la perforan. De este modo las aristas cercanas al agujero muestran playas, zonas extensas y suficientemente delgadas para su observación en el STEM. Para terminar, se suele dejar unos minutos más en el bombardeo a menor energía y mayor ángulo (como máximo 2 KeV) con el objetivo de limpiar la zona de observación de las partes más dañadas del material por el primer bombardeo iónico, dejando la muestra en perfectas condiciones para su observación en el STEM.

Las muestras fueron bombardeadas con una energía de 5,5 KeV y unos ángulos de incidencia de  $\pm 8^\circ$  durante unas 4 horas en el centro de microscopía Luis Bru de la Universidad Complutense. Posteriormente se volvieron a someter a un proceso de bombardeo iónico a menor energía (1.5 Kev) y mayor ángulo ( $10^\circ$ ) durante 10 minutos.

### 3.6. Espectroscopia de impedancias (DS: dielectric spectroscopy)

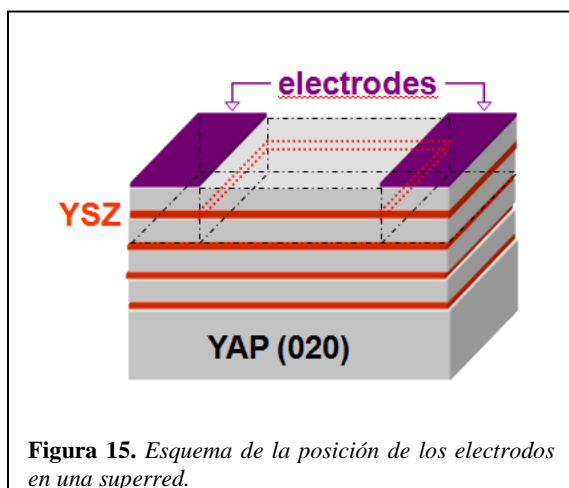
La medida clásica de la resistencia a corriente continua ó *dc* no es posible en los conductores iónicos por la especial naturaleza de los portadores de carga. Al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos, y se acumulan en ellos, puesto que no los pueden atravesar y completar el circuito como los electrones. Este efecto se denomina bloqueo de los portadores y da lugar a un *plateau* en las medidas de conductividad. De esta forma, el campo en el interior de un conductor iónico decae a cero en el límite de tiempos largos al aplicarle un voltaje constante. Para medir la respuesta en el dominio de la frecuencia de los materiales conductores iónicos deben usarse, por tanto, campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica. La técnica de medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina espectroscopia de impedancias (o dieléctrica) [5-7].

El principio de medida de la impedancia a una frecuencia es simple, se le aplica a la muestra un voltaje sinusoidal de amplitud  $V_0$  y frecuencia  $f$ , y se mide la intensidad de corriente  $I$ . Si la muestra se encuentra en el régimen de respuesta lineal, podemos despreciar los armónicos superiores, y considerar que la respuesta de la muestra es una corriente sinusoidal de la misma frecuencia  $f$ , pero desfasada un cierto ángulo  $\theta$  respecto al voltaje y con una amplitud  $I_0$ . La



impedancia de la muestra a la frecuencia  $f$  es un número complejo (Fig. 14) que tiene por módulo la relación de amplitudes, y por ángulo el desfase voltaje-corriente:

Para obtener un espectro de la impedancia basta variar la frecuencia  $f$  en el rango deseado. Los conductores iónicos presentan ángulos de desfase negativos, lo que corresponde a comportamiento capacitivo, y por ello se suele usar la admitancia  $Y$ , que es el inverso de la impedancia. Esta magnitud es, salvo un factor geométrico, la conductividad de la muestra, magnitud muy utilizada en el análisis de conductores iónicos. La relación entre la capacidad y la permitividad del condensador, viene dado simplemente por el cociente  $A/d$ :



$$C = \frac{A}{d} \epsilon \epsilon_0, \text{ y } \sigma = \frac{d}{A} Y \quad (18)$$

siendo  $C$  la capacidad,  $\epsilon$  la permitividad relativa,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $\sigma$  la

conductividad,  $Y$  la admitancia,  $d$  el espesor de la muestra y  $A$  el área del contacto.

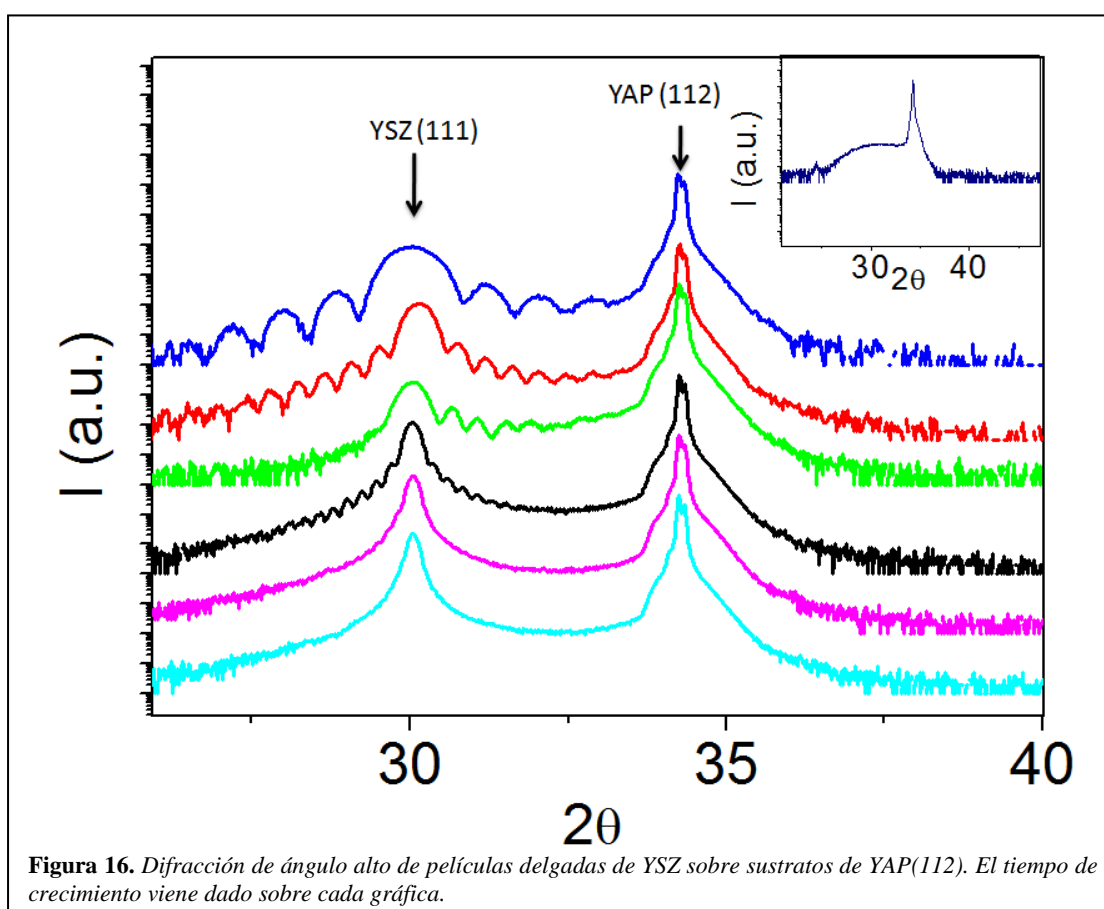
Los electrodos de la muestra medida se evaporaron con plata y se colocaron cables de cobre con pintura de plata. Como se muestra en la Fig. 15, la geometría de la figura se aproxima a la de un condensador plano paralelo, haciendo la aproximación de que el YAP no conduce nada. Por eso, el área de contacto  $A$  se corresponde a la altura de cada capa de YSZ multiplicada por el número de capas y por la anchura de la muestra y la distancia  $d$  es aquella entre electrodos. Se entiende, por tanto, que sólo las capas de YSZ se consideran activas.

Las medidas se realizaron con un espectrómetro de impedancias (Novocontrol) que permite variar entre 140 y 600 K utilizando un flujo de gas nitrógeno como intercambiador de calor.

## **Capítulo 4: Resultados experimentales**

### *4.1. Calibrado de espesores por difracción de rayos X*

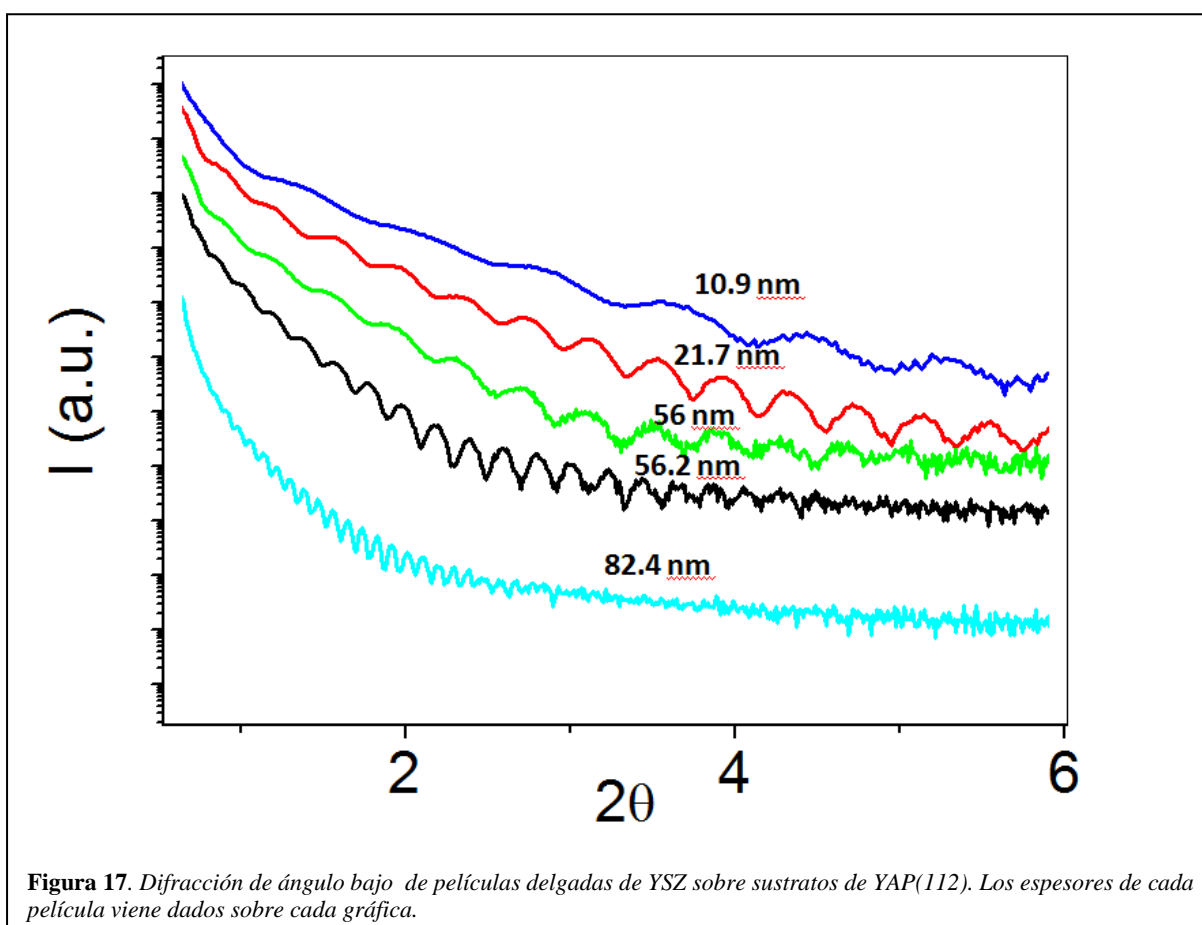
En primer lugar se crecieron películas delgadas de YSZ con distintos espesores sobre sustratos de YAP(112) para realizar un calibrado previo de los ritmos de crecimiento y



determinar si se puede controlar el crecimiento con precisión de pocas celdas unidad. En la Fig. 16 se presentan diagramas de difracción de ángulo alto para películas delgadas de YSZ crecidas sobre sustratos de YAP con distintas orientaciones cristalinas.

Como se observa, el pico está muy definido y se observan oscilaciones de espesor finito a altos ángulos. Esto denota que las películas son de gran calidad cristalina incluso a grandes espesores.

Con los datos de reflectividad presentados en la Fig. 17 y haciendo uso de la ley de Bragg

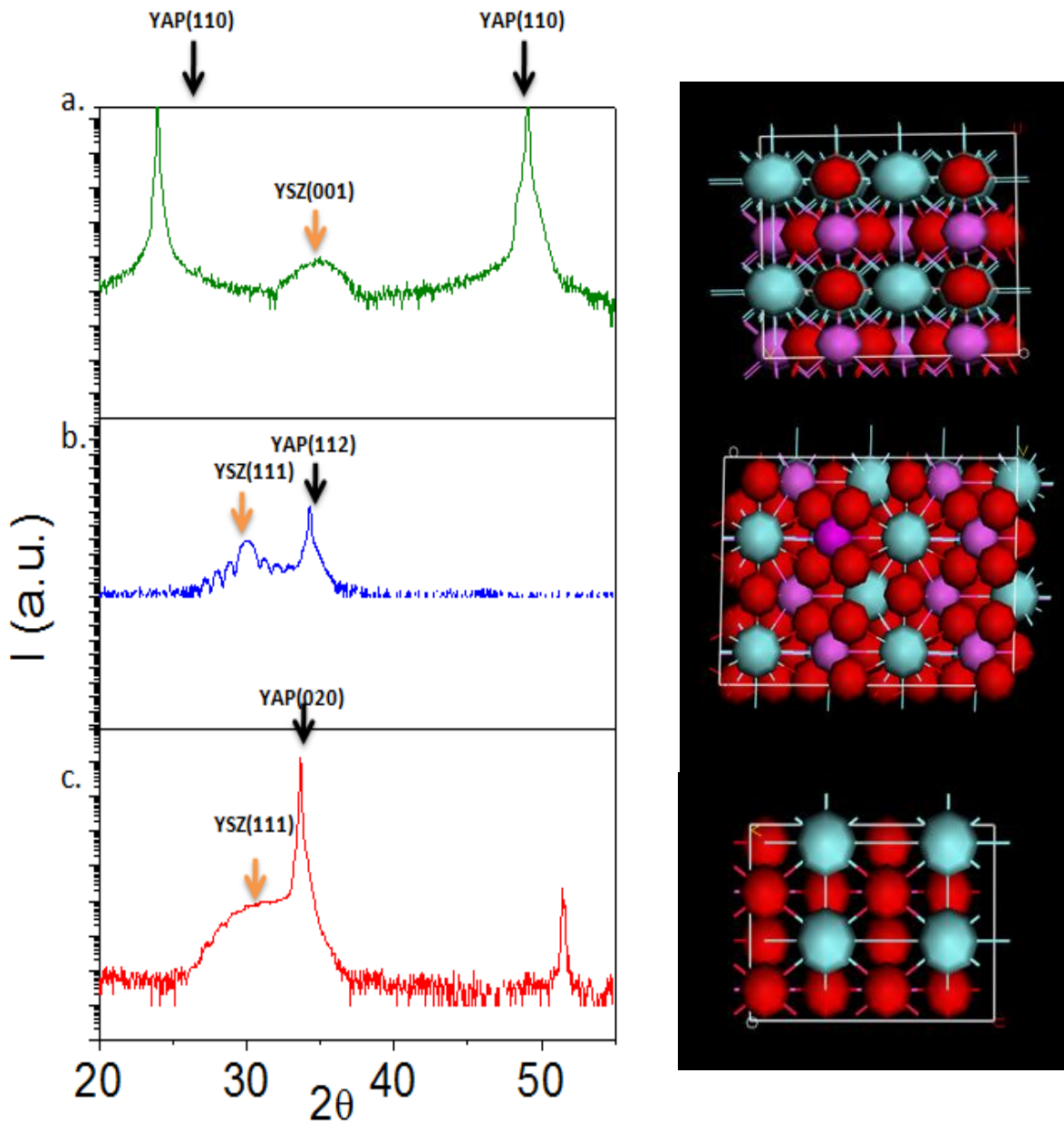


para incidencia rasante, se tomaron los máximos para realizar un ajuste lineal de las distintas curvas utilizando la ecuación (16) y hallar el espesor de las películas. Los datos hallados se recogen en la siguiente tabla:

Muestra	1	2	3	4	5
Espesor (nm)	82.4	56.2	56.0	21.7	10.9
Tiempo de crecimiento (min.)	240	180	170	119	60
Número de celdas unidad YSZ	227	155	154	60	30

**Tabla 1.** Espesores de películas delgadas de YSZ sobre YAP(112)

Como se puede observar, el crecimiento es muy lento pero tenemos un control muy bueno en esta dirección cristalográfica del sustrato, puesto que la alta calidad cristalina da lugar a picos de difracción muy bien definidos que permiten un calibrado fino, con precisión de 2 celdas



**Figura 18.** Diagramas de difracción de ángulo alto de películas delgadas de YSZ sobre sustratos de YAP con distinta orientación cristalina. Las flechas naranjas indican los picos debidos a la película delgada y las negras a los picos del sustrato. a) Los picos del sustrato se corresponden con YAP (100) y el pico de la película en 34.7° se corresponde con YSZ(001). Esta película tiene un espesor de 3nm. b) El pico en del sustrato está desplazado y corresponde con YAP(112) y el situado en 30° con el plano (111) del YSZ. El espesor de esta película es de 82nm. c) El pico en 33.6° se corresponde con YAP (020) y el situado en 30° con YSZ (111) del YSZ. El espesor de la película es de 2nm.

unidad. De dicho ajuste se ha podido calibrar el ritmo de crecimiento.

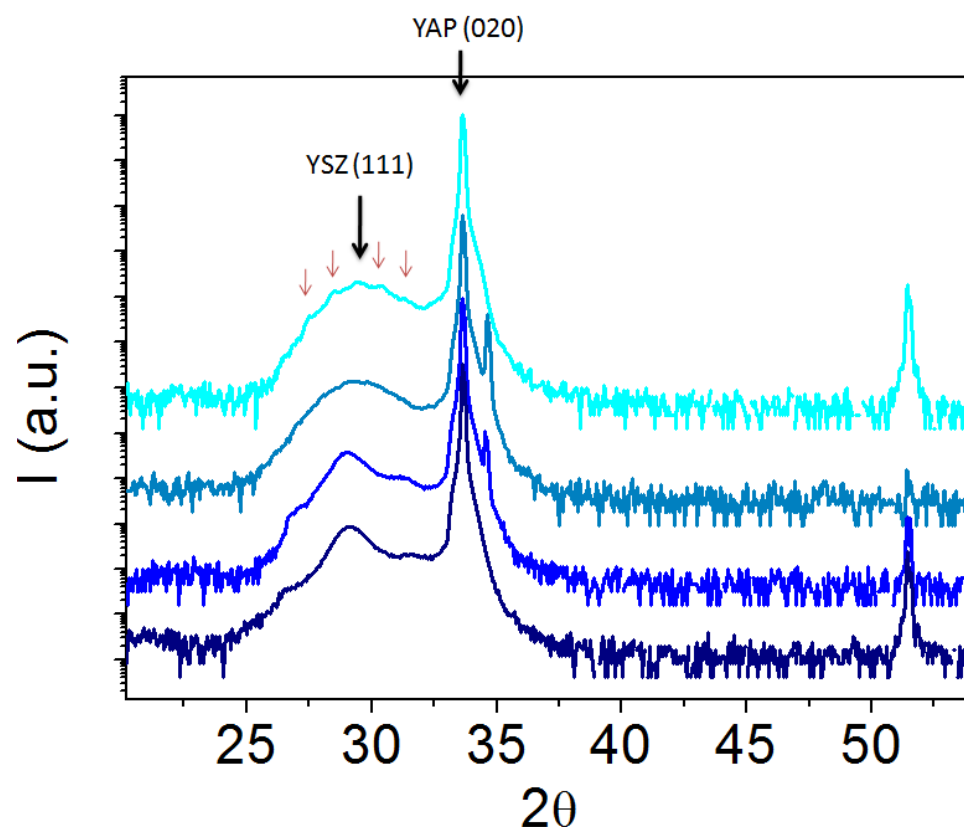
Llegados a este punto cambiamos la orientación cristalina del sustrato, para variar el desajuste de red en el crecimiento epitaxial. Como ejemplo se muestran en la Fig. 18 tres muestras crecidas sobre sustratos de YAP con distintas orientaciones. Como se puede observar, la orientación de las películas es diferente para cada sustrato.

En la Fig. 18a. podemos observar la difracción de ángulo alto de una película de YSZ que crece con orientación (100). La distancia entre átomos de Y en el plano YAP(110) es de  $3,68\text{\AA}$ , valor muy cercano al parámetro de red del YSZ ( $3.63\text{\AA}$ ), por lo que no nos sorprende que el YSZ crezca en esa dirección con buena calidad cristalina. El desajuste en esa dirección



**Figura 19.** Esquema de apilamiento de las superredes crecidas sobre sustratos de YAP(020).

es de 1.4%. En la Fig. 18b. y c., el YSZ crece epitaxialmente en la dirección [111]. Tanto en el YAP(112) como en el YAP(020) se puede observar en el plano dibujado al lado de los diagramas de difracción que tienen cierta simetría hexagonal. El plano (111) del YSZ también tiene dicha simetría con un parámetro de red de  $3.63\text{\AA}$ . En el

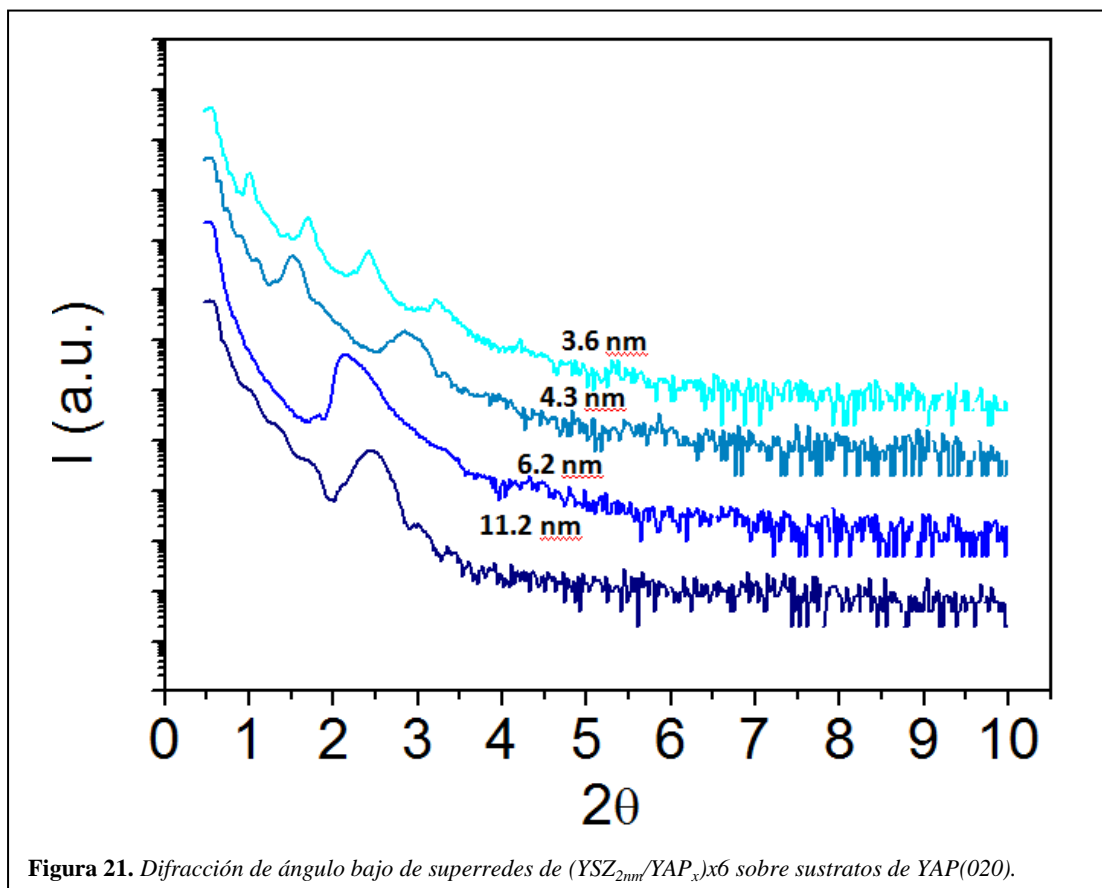


**Figura 20.** Difracción de ángulo alto de superredes  $(\text{YSZ}_{2\text{nm}}/\text{YAP}_x)_6$  sobre sustratos de YAP(020). Los picos marcados con flechas rojas son picos satélite dados por la superred

YAP(112) la distancia entre átomos de Y es de 3.76 Å mientras que en el YAP(020) la distancia es de 3.68 Å. El grado de desajuste es del 3.6% para YAP(112) y 1.4% para YAP(020). A pesar de la diferencia en estos últimos valores, tanto en una dirección como en la otra se pueden observar los picos de espesor finito y por tanto se puede controlar el crecimiento en ambas direcciones. Al ser la orientación (020) la más cercana en parámetro de red, se ha escogido esta terminación para nuestro estudio. Con esta idea, se han crecido y caracterizado superredes de YSZ y YAP sobre YAP(020) con la secuencia de la Fig.19.

Para una buen calibrado se crecieron varias superredes con 6 repeticiones de la bicapa YSZ/YAP manteniendo constante el espesor de YSZ(2nm) y variando el espesor de YAP:  $(\text{YSZ}_{2\text{nm}}/\text{YAP}_x) \times 6$ . En la Fig. 20 se muestran los resultados de algunos diagramas de difracción con los que se ha comprobado la calidad cristalina. Como es de esperar, en los diagramas de ángulo alto los máximos de espesor finito se ensanchan al disminuir el espesor de la superred.

Las principal implicación de la aparición de tantos órdenes de difracción de picos satélite de superred y de su forma es que las muestras presentan crecimiento coherente de las dos





estructuras cristalinas a través de la interfase. De lo que se deriva que el YSZ crece acoplado sus parámetros de red a los del sustrato y por lo tanto tenemos un crecimiento epitaxial.

Esto nos va a permitir de nuevo realizar un calibrado con los datos de reflectividad. Haciendo uso de la ley de Bragg con la ecuación (17) para hallar los espesores de las bicapas que vienen dados sobre cada curva en la Fig. 21. Se extrae la siguiente dependencia con el tiempo de crecimiento:

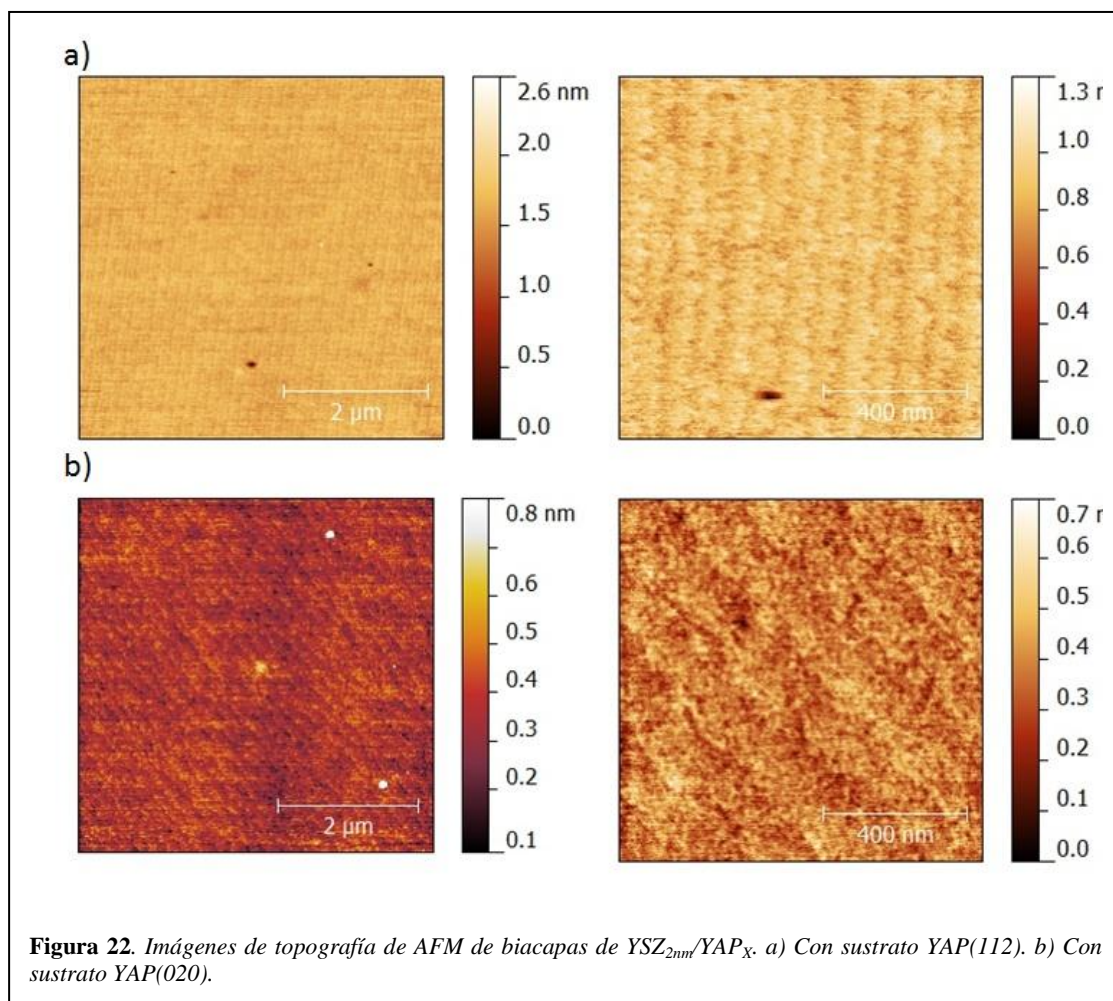
Muestra	1	2	3	4
Espesor bicapa (nm)	11.2	6.2	4.3	3.6
Tiempo de crecimiento (min)	56	34	26	23

**Tabla 2.** Espesores de bicapas de  $YSZ_{2nm}/YAP_x$  sobre  $YAP(020)$

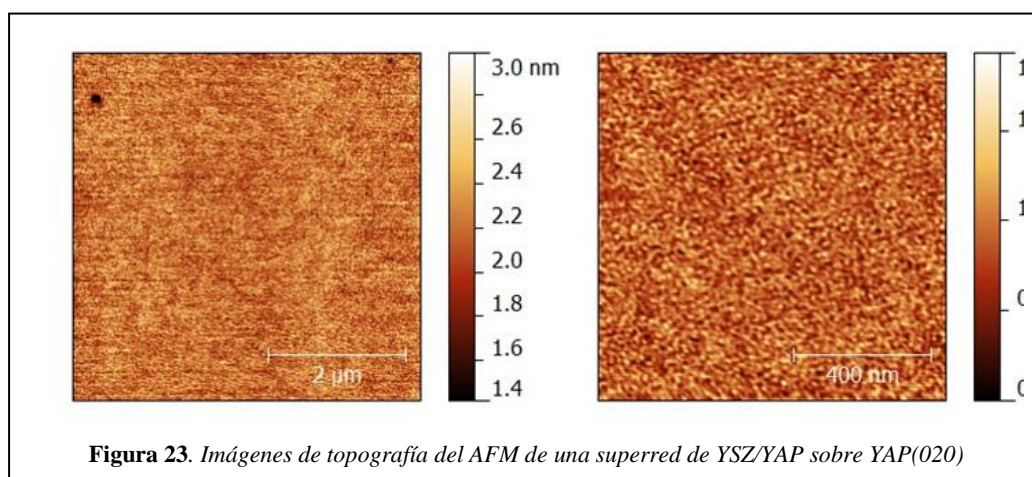
Con estos datos se muestra como crece epitaxialmente el YSZ sobre distintas direcciones de YAP y cómo se puede obtener un buen control de los ritmos de crecimiento. Una vez realizado este promedio macroscópico de las muestras vamos a profundizar en la caracterización realizando un promedio microscópico mediante el AFM y el STEM.

#### 4.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

En el primer promedio microscópico del trabajo se estudia el estado superficial de las muestras con una escala lateral del orden de la micra. En primer lugar se tomaron imágenes de bicapas  $YSZ_{2nm}/YAP_x$  para tener una idea de la rugosidad de las muestras con terminación en YAP para sustratos  $YAP(112)$  y  $YAP(020)$ . En la Fig. 22 podemos comprobar el estado superficial de ambas. La calidad superficial de las bicapas es elevada para las dos direcciones cristalográficas del sustrato, con terrazas de alturas del orden de una celda unidad.



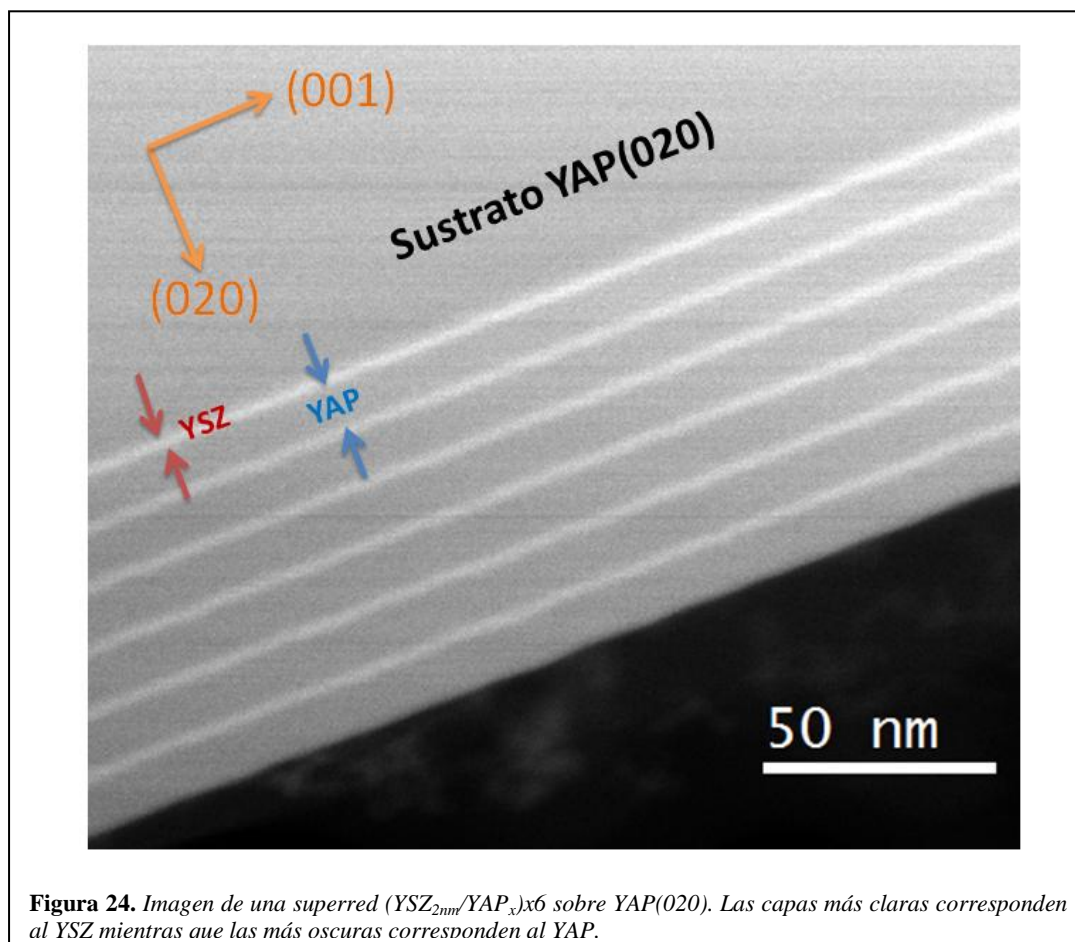
A continuación se hicieron las mismas medidas de las superredes  $(\text{YSZ}_{2\text{nm}}/\text{YAP}_x) \times 6$  para ver si presentaban el mismo orden. En la Fig.23 se muestra el estado superficial de una de ellas,  $(\text{YSZ}_{2\text{nm}}/\text{YAP}_{10\text{nm}}) \times 6$ .



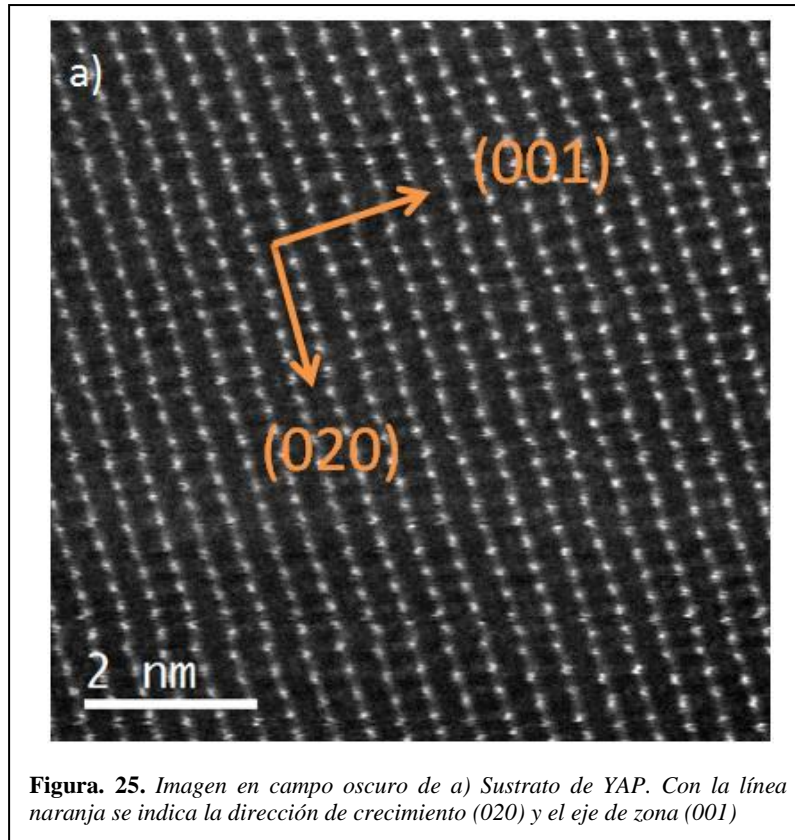
La superficie de la superred también es extremadamente plana. Este método de caracterización ha sido clave para obtener un promedio de la continuidad y homogeneidad de las muestras sobre grandes distancias laterales.

#### 4.3. Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM)

La difracción de rayos X ha demostrado que nuestras muestras crecen epitaxialmente, y mediante la técnica de AFM hemos comprobado la continuidad lateral y la baja rugosidad superficial que presentan. A continuación se utilizará la microscopía electrónica de transmisión con barrido para estudiar la estructura cristalina de las superredes con resolución atómica en el espacio real. Caracterizaremos la cristalinidad de las capas y también de las distintas interfases en las superredes.

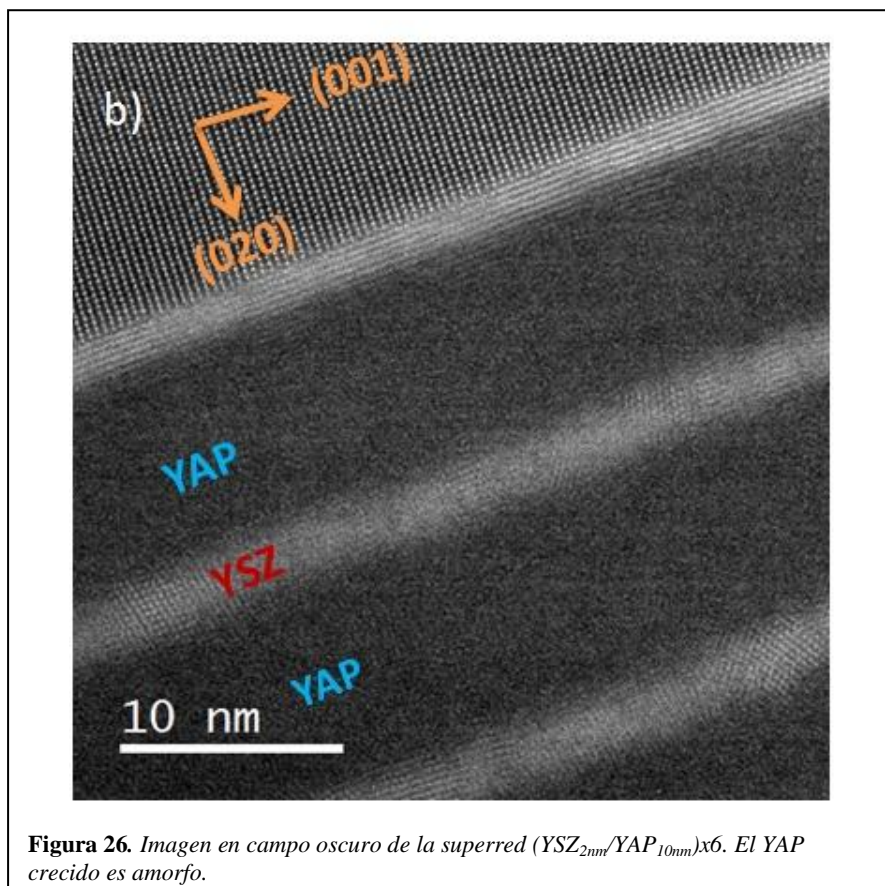


Las muestras se prepararon para su observación en sección transversal mediante el método explicado en el capítulo 3. Las muestras se observaron con el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM- ARM200F del centro de microscopía Luis Bru, con cañón de



emisión de campo fría ('cold FEG') y corrector de aberración esférica en la lente condensadora, operando a 200kV.

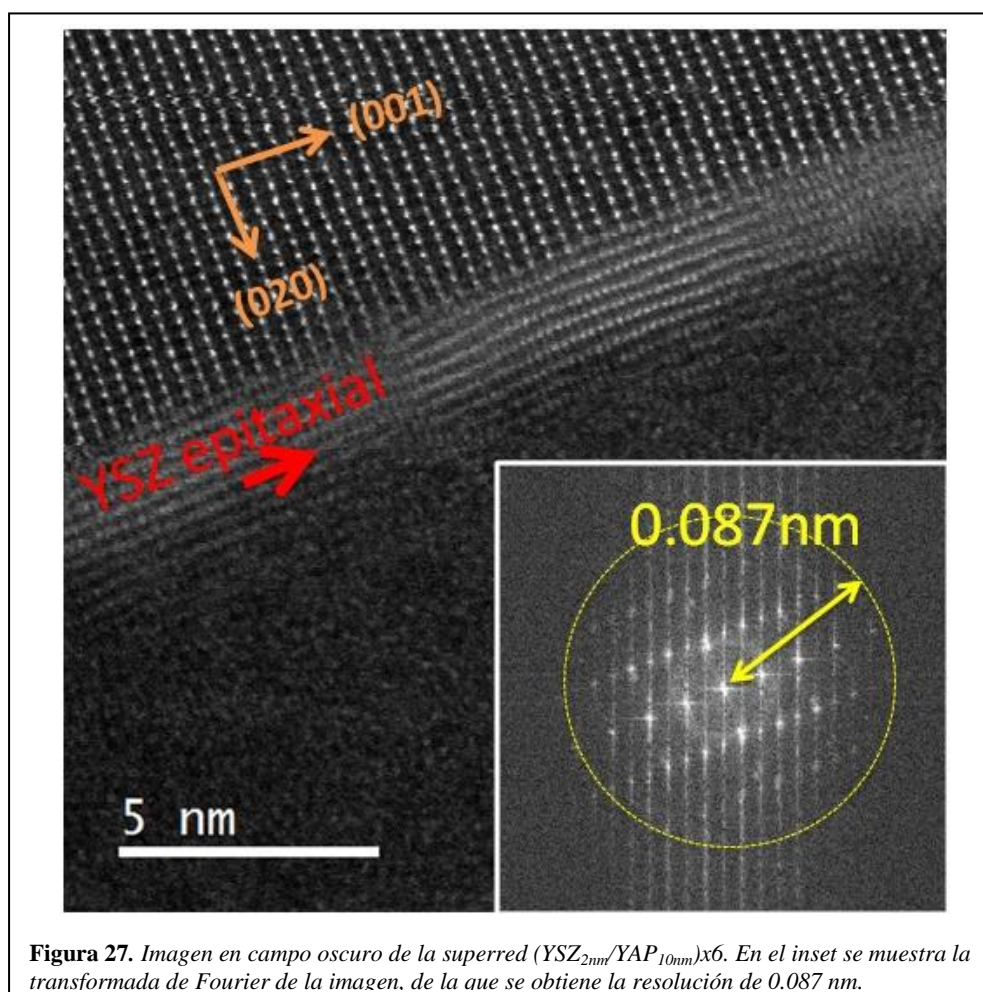
La Fig. 24 muestra una imagen de baja magnificación, en la que se aprecia como las capas





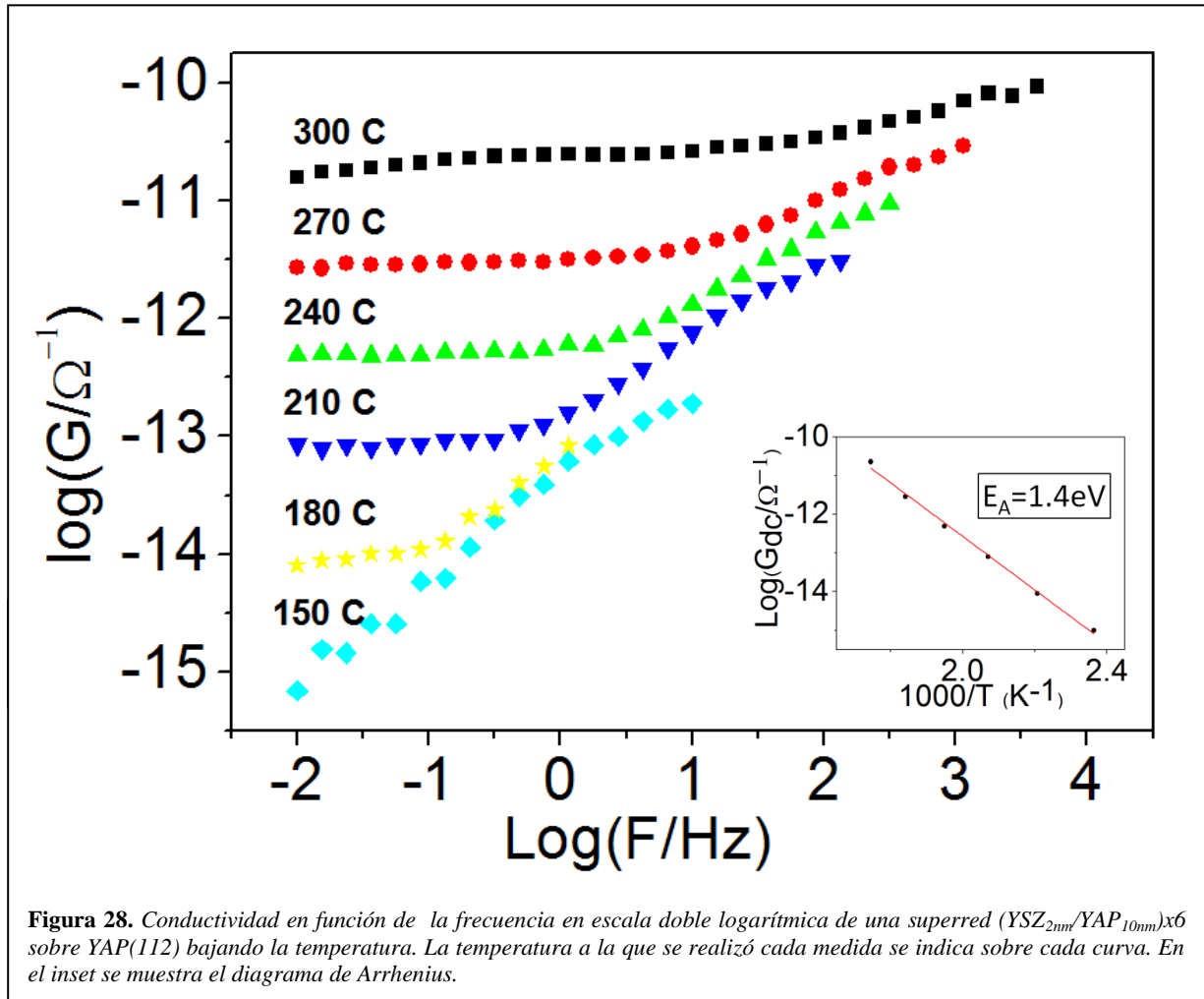
crecidas son continuas y homogéneas sobre distancias de laterales del orden de cientos de nm, lo cual es consistente con las medidas de AFM y difracción de rayos X. En esta memoria mostramos imágenes de contraste en Z, obtenidas con un detector anular de campo oscuro, de la superred (YSZ<sub>2nm</sub>/YAP<sub>10nm</sub>)x6. La intensidad de cada columna atómica refleja aproximadamente el número Z local promedio. Por este motivo las capas de YAP, en promedio más pesado que el YSZ, exhiben un contraste más brillante. En la Fig.25 se muestra una imagen de alta resolución de la red cristalina del sustrato de YAP(020), y la Fig. 26 muestra una imagen de resolución atómica de las primeras bicapas de la superred. La primera capa de YSZ sobre el sustrato parece epitaxial. En cambio, el YAP crece amorfo. Las interfases son planas. La Fig. 27 muestra en detalle la primera capa de YSZ. El crecimiento es ordenado y la cristalinidad es elevada. En bicapas sucesivas el YSZ crece policristalino aunque bastante homogéneo. Sobre estas imágenes se midió el espesor de la primera capa de la superred, que es de 1.8nm (unas 5 c.u.), en buen acuerdo con el espesor nominal.

Como conclusión de esta parte del estudio podemos decir que el YAP 'intenta' crecer con cierto orden sobre el YSZ. Además, y a pesar de la amorfización del YAP, el YSZ muestra cierto grado de ordenamiento cristalino en las siguientes capas.



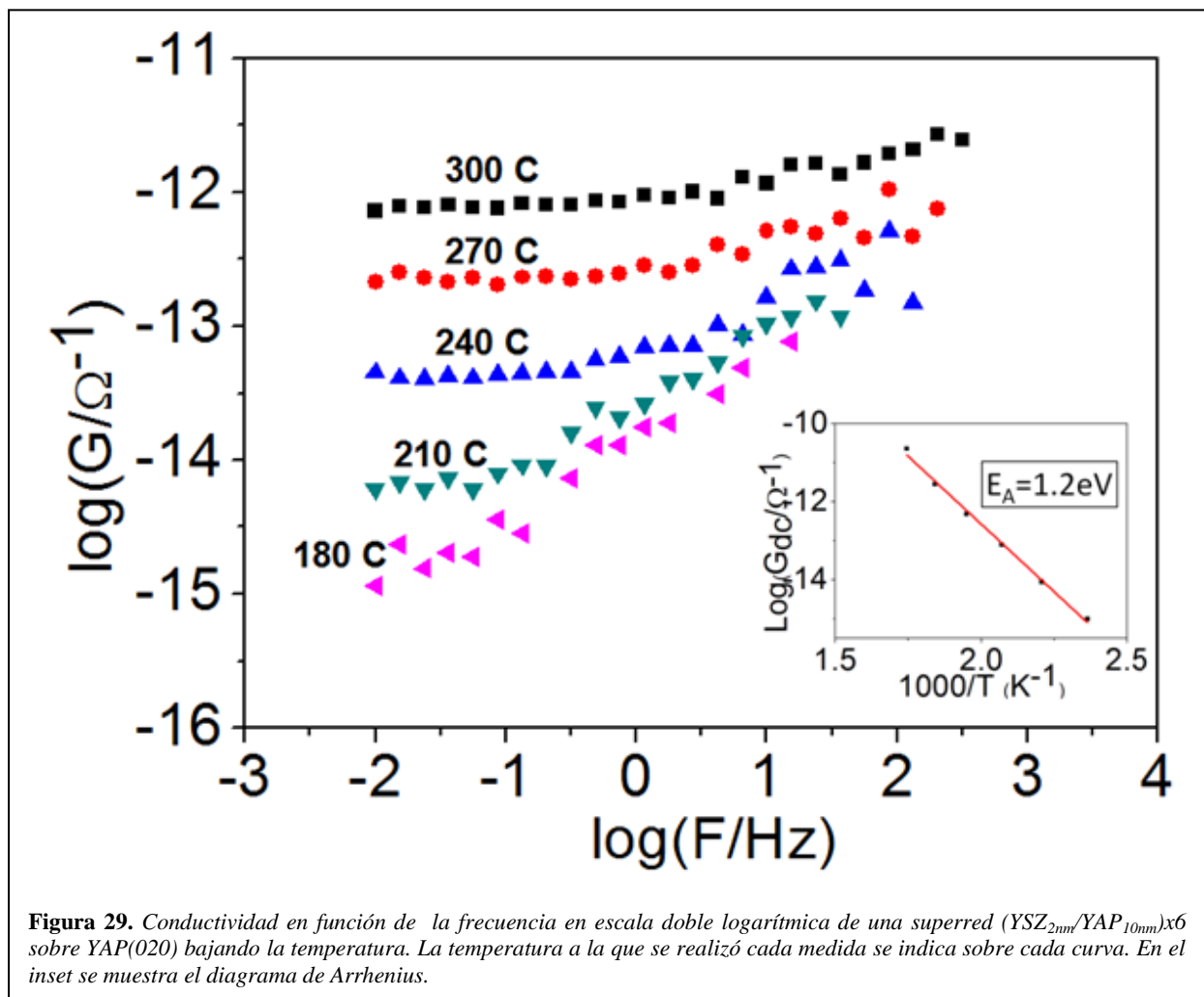
#### 4.4. Medidas de transporte.

Con objeto de obtener información sobre la dinámica de los iones móviles en las superredes se ha medido la respuesta en frecuencias utilizando espectroscopia dieléctrica. Hemos medido una superred de 6 capas de  $\text{YSZ}_{2\text{nm}}/\text{YAP}_{10\text{nm}}$  crecida sobre  $\text{YAP}(020)$  y otra igual sobre otro sustrato de  $\text{YAP}(112)$ . Las medidas se realizaron con un espectrómetro de impedancias (Novocontrol) que permite variar la frecuencia (entre  $10^{-2}$  y  $10^7$  Hz) y la temperatura (entre 140 y 600 K) utilizando un flujo de gas nitrógeno como intercambiador de calor. En las Figs. 28 y 29 se representa la dependencia de la parte real de la conductividad con la frecuencia bajando la temperatura, en escala doble logarítmica. En ellas se observa el comportamiento característico de los conductores iónicos: a frecuencias bajas se observa una disminución de la conductividad al bajar la temperatura debido a los efectos de bloqueo de los portadores iónicos.



Este comportamiento se observa más claramente a altas temperatura ya que, en estas condiciones, el ión tiene suficiente tiempo para recorrer una larga distancia durante cada periodo de medida y alcanzar la superficie en la que se bloquea. Este bloqueo observado puede tener relación con el bloqueo de los portadores en las fronteras de grano o en los electrodos. Téngase en cuenta que la superred muestra capas policristalinas como se observa en la Fig. 26.

A frecuencias intermedias y al subir la temperatura se puede identificar una zona plana (que no depende de la frecuencia) que corresponde a la conductividad de largo alcance del material, la llamada conductividad  $dc$ . El aumento de la conductividad al aumentar la frecuencia se debe a la contribución de iones que saltan en la dirección del campo pero que a instantes posteriores recuperan su posición inicial debido a una situación energética desfavorable. Contribuyen por tanto a la conductividad  $ac$  pero no a la conductividad  $dc$ .



**Figura 29.** Conductividad en función de la frecuencia en escala doble logarítmica de una superred (YSZ<sub>2nm</sub>/YAP<sub>10nm</sub>)<sub>x6</sub> sobre YAP(020) bajando la temperatura. La temperatura a la que se realizó cada medida se indica sobre cada curva. En el inset se muestra el diagrama de Arrhenius.

El análisis de la dependencia en temperatura de la conductividad dc obtenida de los plateaus de los espectros en frecuencia muestra que la  $\sigma_{dc}$  sigue una ley de tipo Arrhenius, vista en la ecuación (2). Estas dependencias se ilustran en el inset de las Fig. 29 y 30, que permiten estimar la energía de activación ( $E_A$ ) para la difusión.

De las regresiones lineales se obtiene que  $E_{A,YAP(112)} = 1.2 \text{ eV}$  ,  $E_{A,YAP(020)} = 1.4 \text{ eV}$ . Los valores de conductividad se corresponden bien con los valores esperados para muestras de YSZ de volumen. Esto indica que el aumento de conductividad observado en heteroestructuras YSZ /STO pudiera estar relacionado con el elevado grado de tensión epitaxial expansiva en el plano (del orden del 7%) debido al desacoplo de red con el STO.



## **Capítulo 6: Discusión y futuras perspectivas**

En estudios anteriores se ha demostrado que la disminución de los espesores de capas de YSZ crecidas sobre sustratos de STO dan lugar a un aumento de varios órdenes de magnitud en la conductividad dc respecto al YSZ bulk [1]. En este trabajo hemos investigado el crecimiento de YSZ sobre sustratos de YAP con estructura cristalina ortorrómbica y celda tipo perovskita diagonal con parámetros de red muy parecidos a los del YSZ utilizando la técnica de sputtering en alta presión de oxígeno. Esta técnica permite crecer películas y superredes con precisión nanométrica. Experimentos de difracción de rayos X de ángulo alto y reflectividad de ángulo bajo confirman que el crecimiento es epitaxial y de una calidad sobresaliente para algunas orientaciones cristalinas del sustrato de YAP. Hemos utilizado microscopia de electrónica de transmisión con barrido con corrección de aberraciones para examinar una superred de YSZ/YAP. Esto ha permitido establecer que la primera capa de YSZ es epitaxial y acopla en red con el YAP (020), mientras que el YAP crece amorfo sobre el YSZ y las siguientes capas de YSZ son policristalinas. No obstante, las capas son planas a escala atómica lo que revela cierto orden estructural. Por último se ha realizado una medida de la conductividad iónica utilizando la técnica de espectroscopia dieléctrica. La dependencia en temperatura de la conductancia presenta un comportamiento activado que permite estimar la conductividad y su energía de activación. Se obtienen valores que están en buen acuerdo con los de muestras de YSZ de volumen lo que sugiere que la tensión epitaxial debida al desacoplo de red sería la causa fundamental de la reconstrucción interfacial que da lugar al incremento de la conductividad en las interfases entre YSZ y STO. En el futuro se estudiará el comportamiento de bicapas de YSZ/YAP y tricapas YAP/YSZ/YAP sobre sustratos de YAP (020) y YAP (112) con objeto de evaluar el efecto del desorden debido a las capas de YAP amorfas de las superredes.

## Referencias

- [1] J. Garcia-Barriocanal et al., *Science* (2008) , 321 ,676
- [2] A. Rivera-Calzada et al., *Advanced Materials* (2011), 20, 1-7
- [3] J. Garcia-Barriocanal et al. *ChemPhysChem* (2009), 10, 1003-1011
- [4] N. Sata et al., *Nature* (2008), 408, 946-949
- [5] A.K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric, London, 1983)
- [6] Javier García Barriocanal. Efectos de interfase en Superredes de óxidos complejos. Tesis Doctoral UCM (Madrid 2007)
- [7] Alberto Rivera Calzada. Movilidad iónica en conductores superiónicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional. Tesis Doctoral UCM (Madrid 2003)
- [8] H. L. Tuller, *Solid State Ionics* (2000), 131, 143.
- [9] X. Guo et al., *Acta Mater.* (2005), 53, 5161.
- [10] N. Schichtel et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2009), 11, 3043.
- [11] N.W.Aschcroft and N.D. Mermin. "Solid State Physics". HRW International Editors, Hong Kong (1987)
- [12] A. Guinier. "X ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies". Dover publications (1994)
- [13] E. Fullerton, I.K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynserade. *Phys. Rev. B* (1992), 45, 9292.
- [14]D. Kelly, E. Fullerton, J. Santamaria and I.K. Schuller. *Scripta Metallurgica et Materiala* (1995), 33, 1603
- [15] Batson et al. , *Nature* (2002), 418, 617
- [16] Nellist et al, *Science* (2004), 30, 1741
- [17] Stephen J. Pennycook, Peter D. Nellist. "Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis" Springer (2011)

